NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274717 9

Digitized by Google

PAA

ANNAJEN

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXIV.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ASTOR LIBRARY
NEW-YORK.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

VIER UND SIEBZIGSTER BAND.

148

DER GANZEN FOLGE HUNDERT FUNFZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1849.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes LXXIV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Doppelbrechung der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch. 1

II. Ueber die Beugung der strahlenden Wärme; von Demselben. 9

III. Ueber die Pseudomorphosen des Fahlerzes; von O. Volger. . 25

IV. Ueber das Meteoreisen von Seeläsgen bei Schwiebus; von W. G. Schneider. 57

V. Chemische Zerlegung der Meteoreisenmasse von Seeläsgen; von A. Duflos. 61

VI. Ueber Kupfereisencyanür und Kaliumkupfereisencyanür; von C. Rammelsberg. 65

VII. Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs; von G. Wiedemann. 67

VIII. Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure; von H. Rose. 85

IX. Ueber die Krystallisation des Schwefels; von L. Pasteur. . . 94

X. Beiträge zur Kenntniſs der Eisenhohofenschlacken; von C. Rammelsberg. 95

XI. Ueber die salpetrichtsauren Salze; von N. W. Fischer. . . 115

XII. Beiträge zur Kenntniſs des Kreatins und Kreatinins; von W. Heintz. 125

XIII. Ueber die magnetische Circularpolarisation; von Bertin. . . 143

XIV. Ueber die Haidinger'schen Farbenbüschel; von J. Jamin. . . 145

XV. Ueber die Diffusion der Wärme; von F. de la Provostaye und P. Desains. 147

Seite

XVI. Ueber das Gleichgewicht der homogenen starren Körper; von W. Wertheim. 150

XVII. Ueber den Gebrauch der Gutta Percha als Elektricitäts-Isolator; von M. Faraday. 154

Zusatz. 157

XVIII. Cylindrische Schneemassen auf den Orkney-Inseln. 160

(*Geschlossen am* 3. *Mai* 1848.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Reflexion; von H. Knoblauch. 161

II. Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch einfache Brechung von Demselben. 170

III. Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Doppelbrechung; von Demselben. 177

IV. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen; von H. de Senarmont. (Erste Abhandlung.) 190

V. Bestimmung des Gewichts eines Liters Luft und der Dichtigkeit des Quecksilbers; von V. Regnault. 202

VI. Ueber die Vertheilung des Magnetismus im Magneten; von R. van Rees. (Zweite Abtheilung.) 213

Zusatz des Herausgebers. 230

VII. Nachweis, daſs in den elektrischen Polen des Boracits und Titanits, sowohl während ununterbrochen steigender als sinkender Temperatur ein Wechsel der Elektricitäten stattfindet; von W. Hankel. 231

VIII. Eine magnetische Beobachtung; von J. C. Poggendorff. . . 240

IX. Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff in der Grove'schen Gassäule spielt; von C. F. Schoenbein. 241

X. Ueber die Reflexion des Lichts von durchsichtigen Substanzen; von J. Jamin. 248

XI. Ueber die Polythionsäure; von F. Keſsler. 249

XII. Ueber einige dithionigsaure Salze; von Demselben. 274

XIII. Metalle im Menschenblut; von E. Millon. 284

XIV. Ueber das specifische Gewicht der Tantalsäure; von H. Rose. 285

Seite

XV. Ueber die chemische Zusammensetzung des Magnetkieses; von G. Rose. 291
XVI. Versuche zur Darstellung von Manganoxydsalzen; von R. Hermann. 303
XVII. Ueber die Trennung der Alkalien von der Magnesia durch kohlensaures Silberoxyd; von F. Sonnenschein. 313
XVIII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Chioliths; von C. Rammelsberg. 314
XIX. Ueber die groſse Verbreitung des Platins und sein Vorkommen in allen güldischen Silbermünzen; von Pettenkofer. 316
XX. Notizen. 320

(*Geschlossen am* 6. *Juni* 1848.)

Drittes Stück.

I. Ueber Intensitätsbestimmung der magnetischen und diamagnetischen Kräfte, von Plücker. 321
II. Ueber elektrische Flammenwirkung; von R. van Rees. . . . 379
III. Ueber die Wirkung des freien Sauerstoffs in der galvanischen Kette; von W. Beetz. 381
IV. Ueber die Longitudinalstreifen im Sonnenspectrum; von H. Knoblauch. 389
V. Fortgesetzte magnetische Versuche; von P. W. Haecker . . . 394
VI. Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von C. C. Person. 409
VII. Ueber das specifische Gewicht der Thonerde, Beryllerde, Magnesia und des Eisenoxyds; von H. Rose. 429
VIII. Ueber die Krystallform des Zinks; von J. Nickles 441
IX. Ueber die chemische Zusammensetzung des Meteoreisens von Seeläsgen; von C. Rammelsberg. 442
X. Ueber die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit dem Manganoxydul; von W. Heintz. 449
XI. Ueber das Wesen der braunen Farbe; von E. Brücke. . . . 461
XII. Das Barometer von Lefranc. 462
XIII. Artesische Brunnen zu Venedig 464

(*Geschlossen am* 15. *Juli* 1848.)

Viertes Stück.

Seite

I. Ueber die Anker der Elektro-Magnete; von J. Dub. 465

II. Nachtrag zum Dellmann'schen Elektrometer; von R. Kohlrausch. 499

III. Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von C. C. Person (Schluſs). 509

IV. Ueber die Farben der Metalle; von J. Jamin. 528

V. Ueber die Reflexion des Lichts an einem opaken Körper, besonders einem Metalle; von A. Cauchy. 543

VI. Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupfers und des Mangankupfers bei Friedrichsrode am Thüringer Wald; von H. Credner. 546

VII. Ueber das Mangankupfererz von Friedrichsrode; Zusatz zu der vorhergehenden Abhandlung; von C. Rammelsberg. 559

VIII. Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie; von H. Rose. 562

IX. Die elektrische Flammenwirkung; von P. Rieſs. 580

X. Ueber die Aufeinanderfolge der Farben in den Newton'schen Ringen; von E. Brücke. 582

XI. Ueber die Färbung des Wismuths auf galvanischem Wege; von J. C. Poggendorff. 586

XII. Das Wheatstone'sche Chronoskop, verbessert von Hipp. . . 589

XIII. Ueber Dolomit; von A. v. Morlot. 591

Physikalische Preisfrage der K. Academie zu Wien. 597

Berzelius's Tod. 598

(*Geschlossen am* 6. *Septbr.* 1848.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Schneider, S. 58.

Taf. II. — Regnault, Fig. 1, S. 210; — Van Rees, Fig. 2, S. 222; Fig. 3 und 4, S. 223; Fig. 5, S. 225; Fig. 6, S. 226. — Hankel, Fig. 7, S. 232; Fig. 8, S. 238. — Person, Fig. 9 und 10, S. 411; Fig. 11, S. 411; Fig. 12 und 13, S. 419; Fig. 14, S. 420; Fig. 15, 16 und 17, S. 521.

1848. ANNALEN *No.* 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIV.

I. *Ueber die Doppelbrechung der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch.*

(Vorgetragen in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, am 23. Juli 1847.)

Bei den Untersuchungen, welche Bérard über die Temperatur der verschiedenen Theile des Sonnenspectrums anstellte, fand er, daſs die Wärmeverhältnisse in den beiden Bildern, welche ein Kalkspathprisma erzeugt, dieselben wären, woraus er schloſs, *daſs die Wärmestrahlen, eben sowohl wie die Lichtstrahlen, der Doppelbrechung unterworfen seyen* [1]).

Mehr als zwanzig Jahre später sind Forbes [2]) und Melloni [3]) auf einem indirecteren Wege wieder auf diese Erscheinung durch die Beobachtung geführt worden, daſs optisch doppelbrechende Körper, z. B. ein Glimmerblatt, die Polarisation der Wärmestrahlen in einem gewissen Sinne aufzuheben vermöchten.

Im vergangenen Sommer, 1847, habe ich selbst in Bezug auf *die Doppelbrechung der Wärmestrahlen* einige neue Versuche angestellt, welche mir zur vollständigen Kenntniſs derselben nicht unwichtig zu seyn schienen.

Es kam mir zunächst darauf an, sie *auf die einfachste Weise* darzustellen, und ich untersuchte daher, ob es möglich seyn würde, durch einen Kalkspath in seiner *natürli-*

1) 1812. *Mém. de phys. et de chim. de la société d'Arcueil, T. III, p.* 24. — Gilb. Ann., Bd. 46, S. 382, 383.

2) 1835. *Lond. and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Sc. Vol. VI, p.* 289, 371 (*Vol. VIII, p.* 428), *Vol. XIII, p.* 106. — Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 556; Bd. 45, S. 75.

3) 1837. *Annal. de chim. et de phys., T. LXV, p.* 50. — 1838. Poggendorff's Annalen, Bd. 43, S. 270 ff.

chen Gestalt die von einer Wärmequelle ausgehenden Strahlen so zu zerlegen, daſs ein hinter dem Krystall vorübergeführtes Thermoskop zwei vollkommen von einander getrennte Wärmewirkungen anzeigte.

Nachdem weder ein weiſsglühender Platindraht, noch andere irdische Wärmequellen in einer Form, wie sie für den gedachten Zweck geeignet zu seyn schienen, zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, bediente ich mich der Sonnenwärme, welche den doppelten Vortheil einer gröſseren Intensität und des Parallelismus ihrer Strahlen darbot.

Sowohl bei den vorliegenden, als bei den später mitzutheilenden Beobachtungen war es unumgänglich, die Wärmestrahlen stets in derselben Richtung zu erhalten, und der störende Einfluſs des veränderten Standes der Sonne wurde daher durch Anwendung eines August'schen Heliostaten [1]) aufgehoben. Dieses Instrument, welches sich durch seine Einfachheit empfiehlt, besteht, dem Princip nach, in einem Spiegel, welcher sich in 48 Stunden einmal um seine Axe, die der Erdaxe parallel ist, dreht. Zu seiner Aufstellung ist also nur erforderlich, die Axe des Spiegels in die Ebene des astronomischen Meridians zu bringen, und ihr in dieser die von der geographischen Breite des Ortes abhängige Lage, z. B. für Berlin eine Neigung von 52°,5 gegen den Horizont zu geben. Die Drehung geschieht alsdann vermittelst eines Uhrwerkes, auf welches die Axe aufgesetzt ist.

Gegen Erschütterungen und andere fremde Einflüsse war das Instrument dadurch möglichst gesichert, daſs es auf einer Marmorplatte ruhte, welche an der Mauer des Hauses befestigt war. — Um seine Einstellung mit hinreichender Genauigkeit ausführen zu können, hatte ich an den betreffenden Stellen Mikrometerschrauben anbringen lassen. Ueberhaupt waren alle Theile dieses Apparats, welcher meines Wissens bisher nur in unvollkommenen Modellen existirt

1) E. G. Fischer's Lehrbuch der mechanischen Naturlehre; neu bearbeitet von E. F. August. Vierte Auflage. Berlin 1840. Bd. 2, S. 340.

hat, mit groſser Sorgfalt in der Werkstatt der HH. Bötticher und Halske in Berlin angefertigt worden [1]).

Die vom Heliostatenspiegel reflectirten Wärmestrahlen traten 1,5 Fuſs von diesem, durch ein Paar paralleler Stahlschneiden von $3^{cm},2$ Länge in ein dunkles Zimmer, wo sie durch einen zweiten Spalt gleicher Art hindurchgingen, welcher, 10 Zoll von dem ersteren entfernt, ebenfalls vertical und jenem vollkommen parallel aufgestellt war. 0,5 Zoll hinter dem zweiten Schnitt befand sich ein $2^{cm},05$ dikker Kalkspath, auf dessen natürliche Rhombenfläche von $3^{cm},2$ und $2^{cm},75$ Seite die Wärmestrahlen auffielen. — Der Zweck der Stahlschneiden war, den zum Krystall gelangenden Strahlen eine so geringe horizontale Ausdehnung zu geben, daſs sie nach ihrem Durchgange durch denselben zwei, von einander völlig getrennte Strahlengruppen bildeten. Durch *einen* Spalt wäre dieſs, bei der Ausdehnung der Sonnenscheibe, nur sehr unvollkommen zu erreichen gewesen. Auſserdem erforderte die Sicherheit des Versuchs, alle Theile des Apparats durch Metallschirme gegen fremdartige Einflüsse zu schützen, was bei einem Zusammendrängen derselben, namentlich gegen das Fenster hin, kaum möglich gewesen wäre.

Zur Messung der Wärmewirkungen hinter dem Kalkspath diente eine aus 15 Paaren von Wismuth- und Antimonstäben bestehende *Thermosäule*, deren $2^{cm},9$ lange und 1^{mm} dicke Elemente in einer verticalen Ebene aneinandergefügt und so zugeschrägt sind, daſs die aus der Messingfassung hervorragenden Enden eine einzige, $2^{cm},7$ lange, gerade Linie von $0^{mm},26$ Breite darstellen. Nur diese Kante ist mit Ruſs überzogen, und bildet (da alles Uebrige sorgfältig verdeckt ist) den einzig wirksamen Theil des Instruments.

Der mit der Säule verbundene *Multiplicator*, dessen

1) Von den Dimensionen des Instruments wird man ungefähr eine Vorstellung erhalten, wenn ich anführe, daſs die Höhe des ganzen Heliostaten etwa $23^{cm},5$ betrug, und daſs die Oberfläche des 2^{mm} dicken Stahlspiegels ein Rechteck von $6^{cm},06$ und $2^{cm},9$ Seite bildete.

äuſsere Einrichtung bereits früher [1]) beschrieben ist, enthält 200, etwa 9^{cm} lange Windungen von galvanisch niedergeschlagenem, $1^{mm},15$ dickem und $38^{m},98$ langem Kupferdraht. Die astatische, durch einen feinen Silberfaden verbundene Doppelnadel hat, um hinreichend leicht zu seyn, bei einem mittleren Durchmesser von $0^{mm},9$, nur $4^{cm},2$ Länge, und schwingt nicht, wie bei früheren Versuchen, über einer Metallplatte, sondern über einer, mit der Gradtheilung versehenen Papierscheibe, auf deren Nullpunkt sie sich mit Genauigkeit einstellen läſst. Der von der Thermosäule ausgehende elektrische Strom wurde so geleitet, daſs er einfach die ganze Länge des Drahtes durchlief, eine Anordnung, welche unter den gedachten Verhältnissen das Maximum der Wirkung hervorbrachte. — Die Sicherheit der Angaben wurde dadurch erhöht, daſs man (neben den früher mitgetheilten Vorsichtsmaſsregeln) das Galvanometer mit einem cylindrischen Pappschirm umgab, welcher den störenden Einfluſs der Nähe des Beobachters aufhob, während sein verschiebbarer horizontaler Schlitz das Ablesen der Stellung der Nadel gestattete. Das Instrument war von oben durch eine Argand'sche Lampe beleuchtet.

Wurde nun die lineare Thermokette, 1,5 Zoll hinter dem Kalkspath, auf den die Wärmestrahlen in bezeichneter Weise senkrecht auffielen, in horizontaler Richtung mittelst einer Mikrometerschraube langsam vorübergerückt, so zeigte sich eine Ablenkung der Multiplicatornadel um $20^{0},5$, darauf ein Rückgang derselben auf 5^{0}, und sodann ein abermaliges Abweichen um $20^{0},75$. Das Instrument gab also zwei, durch eine Temperaturerniedrigung getrennte Wärmewirkungen an.

Dieselbe Erscheinung wiederholte sich, so oft ich den Versuch anstellen mochte. *Die Doppelbrechung der Wärme war also in ihrer einfachsten Form auf eine unzweideutige Weise dargethan.*

Es fragte sich, wie sich die beiden so eben nachgewiesenen »Wärmebilder« — um mich, der Kürze wegen, die-

1) 1846. Poggendorff's Annalen, Bd. 70, S. 207 ff.

ses der Optik entlehnten Ausdrucks zu bedienen — *bei einer Drehung des Kalkspaths* in ihrer Stellung zu einander verhalten würden.

Ich versah daher den Krystall mit einer Vorrichtung, durch welche er sich in einer, gegen die Wärmestrahlen senkrechten Ebene umdrehen liefs, und brachte eine Kreistheilung an, um den Werth dieser Drehung bestimmen zu können.

Aenderte sich nun die Entfernung der Bilder von einander, so mufste diefs an dem Abstande ihrer äufsersten Gränzen erkannt werden können. Diese zu bestimmen, liefs ich das lineare Thermoskop durch die Mikrometerschraube behutsam in die Wärmestrahlen einrücken, während ich selbst die Galvanometernadel beobachtete. In demselben Augenblick, in welchem diese ihre Gleichgewichtslage verliefs, war die Säule in die Wärmewirkung eingetreten. Ich bemerkte ihren Standpunkt an einer horizontalen Theilung. Er bezeichnete mir die äufserste Gränze des einen Wärmebildes. So sicher der Augenblick zu bestimmen ist, in welchem die Nadel sich zu bewegen beginnt, so unsicher ist ihr Uebergang aus der Bewegung in Ruhe. Ich verfuhr daher zur Ermittlung der entgegengesetzten Gränze des andern Bildes so, dafs ich die Thermosäule durch die ganze Ausbreitung der Wärmestrahlen hindurchrückte, und sie erst, nachdem die Multiplicatornadel ihre ursprüngliche Stellung wieder eingenommen hatte, von der andern Seite in die Wärmestrahlen einführte. Die Nadel wurde alsdann auf's Neue abgelenkt, und man beobachtete abermals die Stellung der Säule, bei der diese Abweichung eintrat. Die Entfernung der im ersten und zweiten Falle bezeichneten Punkte mafs den Abstand der äufsersten Gränzen der beiden Wärmebilder. Da seine Werthe zur Beantwortung der aufgestellten Frage hinreichten, so war man unbekümmert, um wie viel sich die inneren Gränzen jener Bilder gegen einander verschoben, und ob sie in gewissen Fällen übereinander fielen.

Die Beobachtung ergab in der That eine *Verschieden-*

heit des bezeichneten Abstandes. Er betrug z. B. bei einer Breite des ersten Spalts von 3 Linien und des zweiten von 0,5 Linie unter den gedachten Umständen: 1,23 Linie, wenn der Nullpunkt der Krystallfassung auf 10° stand, und 2,55 Linien, wenn derselbe auf 100° eingestellt, d. h. der Krystall um 90° weiter gedreht worden war.

Die folgende Tabelle enthält auſser den angegebenen, auch die bei anderen Stellungen des Kalkspaths ausgeführten Messungen.

Winkel, um welchen der Krystall gedreht worden ist:	0°	10°	20°	40°	70°	90°	100°	110°
Abstand der äuſsersten Gränzen der beiden Wärmebilder:	1''',48	1''',23	1''',60	1''',90	2''',18	2''',30	2''',55	2''',20

Ein Vergleich dieser Zahlen läſst überdieſs deutlich erkennen, daſs diejenige Stellung des Krystalls, welcher das Maximum entspricht, um eine Drehung von 90° von derjenigen absteht, welcher das Minimum angehört, oder mit anderen Worten, *daſs man den Kalkspath 90° drehen muſs, um nach der gröſsten Annäherung der beiden Wärmebilder das weiteste Auseinandertreten derselben herbeizuführen.*

Bei einer näheren Untersuchung derselben zeigt sich, daſs das eine Bild bei jeder Drehung des Krystalls eine unveränderte Lage behält, während sich das andere über das feststehende hinwegbewegt. Hat es nämlich bei einer gewissen Stellung auf der einen Seite des unveränderlichen Wärmebildes seine gröſste Entfernung von diesem erlangt, so fällt es in Folge einer Drehung des Krystalls von 90° mit dem feststehenden in eine verticale Ebene zusammen [1]), und eine weitere Drehung von 90° läſst es auf der entgegengesetzten Seite desselben in eine gleiche Entfernung treten, wie es zuvor auf der andern Seite gehabt hat. Dreht man den Doppelspath noch um 90°, so findet abermals eine Coïncidenz in dem vorigen Sinne statt, und

1) Und zwar in dem Falle, in welchem der durch die stumpfen Winkel gehende Hauptschnitt des Kalkspaths vertical ist.

eine weitere Umdrehung von 90°, welche den Krystall (nach einer Gesammtumdrehung von 360°) wieder in seine ursprüngliche Lage versetzt, führt natürlich auch das bewegliche Wärmebild in seine anfängliche Stellung zurück.

Die Wärmestrahlen werden also durch die Doppelbrechung in eine feststehende (»ordentliche«) und eine bewegliche (»auſserordentliche«) Strahlengruppe zerlegt.

Um die *Intensität* der Wärmebilder mit Sicherheit vergleichen zu können, ist es nothwendig, statt des linearen Thermoskops, das nur von einem Theile der Wärmestrahlen getroffen wird, ein solches anzuwenden, welches die ganze Summe der einem Bilde angehörenden Strahlen umfaſst. — Zu dem Ende versah ich meine quadratische, früher [1]) beschriebene Thermosäule mit einem Rahmen, an dessen beiden Seiten metallene Deckel angebracht waren, welche, an verticalen Charnieren beweglich, so gestellt werden konnten, daſs sie die eine Strahlengruppe zurückhielten, die andere aber in ihrer ganzen Ausdehnung zum Instrument gelangen lieſsen.

Hierbei zeigte sich, daſs jedes der beiden Wärmebilder eine Ablenkung von 9°,5 am Thermomultiplicator hervorbrachte, ein Beweis, *daſs beide eine völlig gleiche Intensität hatten.*

Lieſs man sie gleichzeitig auf die Säule einwirken, so erhielt man eine Abweichung der Galvanometernadel auf 19°, also, wie sie erwarten lieſs, einen doppelten Werth [2]) wie zuvor. Diese Angabe blieb innerhalb der Beobachtungs-

1) 1846. Poggendorff's Annalen, Bd. 70, S. 206.

2) Eine specielle Untersuchung meines Thermomultiplicators nach dem Melloni'schen Verfahren *) überzeugte mich, daſs die Ablenkungen der Galvanometernadel bis auf 35° den sie hervorbringenden Kräften proportional gesetzt werden konnten, ein Umstand, welcher wahrscheinlich der verhältniſsmäſsigen Kleinheit der Nadeln gegen die Länge der Drahtwindungen zuzuschreiben war.

*) 1834. *Bibl. univ., LV, p.* 11, 12. — *Ann. de chim. et de phys., LIII, p.* 23 bis 30. — *Mém. de l'Acad. des Scienc., T. XIV, p.* 445 ff. — Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 128 bis 134, Bd. 38, S. 12 (Bd. 56, S. 326).

fehler (in diesem Falle nur Viertelgrade) *constant*, *welche Lage auch die beiden Bilder gegen einander haben*, d. h. wie man auch den Kalkspath auf die vorerwähnte Weise drehen mochte.

Alle Erscheinungen der Doppelbrechung finden nicht statt, wenn man die Wärmestrahlen, anstatt sie auf die Rhombenfläche des Kalkspaths auffallen zu lassen, *in einer der krystallographischen Axe parallelen Richtung* durch denselben hindurchgehen läſst.

Vertauscht man nämlich den Krystall, welcher seine natürlichen Flächen behalten hatte, mit einem solchen, welcher senkrecht gegen die Axe geschnitten ist, und läſst die Strahlen unter einem rechten Winkel auf die angeschliffenen Flächen gelangen, so nimmt man mit dem linearen Thermoskop nur eine einzige Gruppe von Wärmestrahlen wahr, deren äuſserste Gränzen einen unveränderten Abstand von einander haben. Die Ablenkung, welche ich bei einem Krystall der letzteren Art, ebenfalls von 2^{cm},05 Dicke, wie der zuerst beschriebene, an jenem Instrumente erhielt, betrug 36°. Die Ausbreitung der Wärmestrahlen, welche bei jeder Drehung des Kalkspaths um seine Axe dieselbe blieb, belief sich auf 1,18 bis 1,23 Linien.

Die Gesammtheit der den Krystall durchdringenden Strahlen brachte, bei Anwendung der quadratischen Thermosäule, eine Abweichung der Galvanometernadel auf 19° hervor, also eine Angabe, welche der *Wirkung der beiden Wärmebilder* im ersten Falle gleich kam.

Es hat sich also aus den mitgetheilten Untersuchungen ergeben:

1) Daſs sich die Doppelbrechung der Wärmestrahlen an einem Kalkspath mit natürlichen Krystallflächen auf die einfachste Weise und zwar so darstellen läſst, daſs man zwei vollkommen von einander getrennte Strahlengruppen wahrnimmt, von denen die eine, bei der Drehung des Doppelspaths, eine unveränderte Stellung behält, während sich die andere um sie herumbewegt.

2) Daſs diese Erscheinungen bei einem senkrecht gegen

die Axe geschnittenen Krystall für diejenigen Strahlen, welche der Axe parallel sind, nicht stattfinden.

3) Daſs die Intensität der beiden, im ersten Falle auftretenden Strahlengruppen dieselbe und ihre Summe gleich der Intensität der Wärmestrahlen ist, welche aus dem senkrecht gegen die Axe geschnittenen Kalkspath von gleicher Dicke auf die bezeichnete Weise austreten.

Bei Gelegenheit der Polarisation der Wärmestrahlen werden wir Veranlassung haben, auf diese Erscheinungen noch einmal zurückzukommen.

II. *Ueber die Beugung der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch.*

Die Beugung der Wärmestrahlen ist *zuerst* durch die Beobachtungen *direct* nachgewiesen worden, welche ich im August des Jahres 1846 [1]) veröffentlicht habe.

Eine genauere Untersuchung der dabei stattfindenden *Gesetze* wurde von mir im October 1847 [2]) mitgetheilt.

Auſser einem Experiment von Matteucci [3]) in Betreff der Wärmeinterferenz, welches nach dem Urtheile der mit diesen Untersuchungen vertrauten Physiker keinen Glauben verdient, war bis zum Jahre 1846 selbst keine Beobachtung bekannt, aus der man *indirect* einen Schluſs auf die gedachte Erscheinung hätte ziehen können.

1) Die Fortschritte der Physik, dargestellt von der physikal. Gesellschaft zu Berlin. Bericht v. J. 1846. S. 311.

2) Monatsberichte der Berlin. Academie, 1847, October. S. 391 bis 395.

3) 1831. *Biblioth. univers., T. L, p.* 1. — 1834. *T. LVII*, 74. — Poggendorff's Annalen, Bd. 27, S. 462. Bd. 35, S. 558.

Ein neuerdings von **Fizeau** und **Foucault** [1]) erhaltenes Resultat, nach dem sich innerhalb des geometrischen Schattens eines adiathermanen Körpers eine von zwei Temperaturerniedrigungen eingeschlossene Temperaturerhöhung zeigen soll, würde den vorgedachten unmittelbaren Nachweis der Beugung der Wärmestrahlen auf eine indirecte Weise bestätigen.

Die folgende Darstellung soll die näheren Umstände meiner Versuche angeben, und den bereits bekannten neue Beobachtungen hinzufügen.

Nachdem ich mich vergebens bemüht hatte, irdischen Wärmequellen von angemessenen Dimensionen, z. B. einem Platindraht, den ich durch einen galvanischen Strom im Glühen erhielt, eine hinreichende Intensität zu geben, sah ich mich genöthigt, Sonnenwärme zu meinen Versuchen anzuwenden.

Ich lieſs zu dem Ende die durch einen Heliostaten stets in derselben Richtung erhaltenen Sonnenstrahlen durch einen verticalen, von zwei Stahlschneiden gebildeten, 3^{cm},2 langen Spalt hindurchgehen, der mittelst einer Mikrometerschraube beliebig erweitert und verengt werden konnte.

Es kam darauf an, *die Ausbreitung der Wärmestrahlen, nachdem sie den Spalt durchdrungen hatten, für verschiedene Weiten desselben* kennen zu lernen.

Dieſs zu ermitteln, rückte ich die oben (S. 3) beschriebene lineare Thermosäule, deren wirksamer Theil nur eine Breite von 0^{mm},26, d. h. kaum einer Achtellinie hat, in horizontaler Richtung durch die sich hinter dem Schnitt ausbreitenden Wärmestrahlen hindurch. In demselben Augenblick, in welchem die Säule in die Strahlen eintrat, fing die Nadel des mit ihr verbundenen Multiplicators an sich zu bewegen. Ihre Ablenkung stieg, bis das Thermoskop die mittleren Wärmestrahlen erreicht hatte, und verminderte sich sodann, bis dasselbe auf der entgegengesetzten Seite aus der Wärmewirkung austrat. Wegen der bereits früher

1) 1847. *Compt. rend.*, *T. XXV*, *Septbr.*, *p.* 450. — Poggend. Annalen, Bd. 73, S. 466.

(S. 5) gedachten geringen Sicherheit, mit welcher sich dieser Austritt bestimmen lieſs, verfuhr ich auch dieſsmal bei meinen Messungen so, daſs ich zunächst die Stellung der Thermosäule beobachtete, bei welcher die Nadel angefangen hatte, sich zu bewegen, und sie darauf durch die ganze Ausdehnung der Wärmestrahlen hindurchrückte, um sie von der entgegengesetzten Seite abermals in die Strahlen einzuführen. Die Multiplicatornadel wich alsdann von Neuem ab, und man bemerkte wiederum den Stand der Säule, bei dem diese Ablenkung erfolgt war. Die im ersten und zweiten Falle verzeichneten Punkte gaben also die Gränzen der Wärmewirkung an, und ihre Entfernung von einander maſs die Ausbreitung der Wärmestrahlen an der betreffenden Stelle.

Das Rücken der Säule geschah durch eine Mikrometerschraube, und ihre Stellung wurde an einer horizontalen Scale gemessen, welche bis auf Zehntellinien getheilt war.

Es wurde darauf gesehen, daſs das Thermoskop senkrecht gegen die Strahlen und dem Spalt genau parallel, d. h. ebenfalls vertical gerichtet war. Wollte man sich von der richtigen Einstellung desselben überzeugen, so betrachtete man es durch ein Fernrohr, eine Vorsicht, welche nöthig zu seyn schien, damit das Instrument nicht durch das Herantreten des Beobachters afficirt würde. Gegen die Wärmestrahlung des Letzteren war es überdieſs in allen Fällen durch doppelte Metallschirme geschützt, welche, der Säule zu, schwarz überzogen waren, um jeder möglichen Spiegelung nach dieser Seite hin vorzubeugen.

Wurde nun die horizontale Ausbreitung der Wärmestrahlen auf die oben angedeutete Weise gemessen, so ergab sich, daſs sie in einer gewissen Entfernung von dem Schnitt, z. B. 6,77 Linien umfaſste, wenn derselbe 4 Linien breit war, 3''',13, wenn er eine Breite von $\frac{1}{4}$ Linie hatte, 5''',51, wenn die Schneiden bis auf $\frac{1}{16}$ Linie geschlossen waren. Die zwischenliegenden Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlen, nachdem sie durch einen Spalt von:

4 Linien	**2 Linien**	**1 Linie**	**$\frac{1}{2}$ Linie**	**$\frac{1}{4}$ Linie**	**$\frac{1}{8}$ Linie**	**$\frac{1}{16}$ Linie**

hindurchgegangen sind:

6''',77	**4''',73**	**3''',71**	**3''',26**	**3''',13**	**3''',26**	**5''',51.**

Aus dem Vergleich dieser Werthe geht hervor, *daſs die Ausbreitung der Wärmestrahlen, welche einen Spalt durchdrungen haben, beim Verengen desselben nur bis zu einer gewissen Gränze vermindert wird, von da an aber beständig zunimmt, bis der Schnitt vollkommen geschlossen ist.*

Um nicht über diese Erscheinung durch einen Reflex getäuscht zu werden, welcher etwa an den Stahlschneiden stattfinden konnte, hatte ich diese so scharf als möglich abschleifen lassen, die abgeschrägten Flächen nach dem Innern des Zimmers gekehrt, so daſs sie von den einfallenden Wärmestrahlen gar nicht getroffen wurden, und sie so vollkommen geschwärzt, als es sich thun lieſs. So oft ich den Versuch mit stets gesteigerter Aufmerksamkeit und Vorsicht wiederholte, fand ich das angeführte Resultat bestätigt, welches sonach nur von *einer Beugung der Wärmestrahlen* herrühren konnte.

Ich erwartete, bei hinreichender Verengung des Spalts mittelst des hinter ihm fortgerückten Thermoskops abwechselnd wärmere und weniger warme Stellen wahrzunehmen, was ich als einen Beweis der durch Beugung hervorgebrachten Interferenz der Wärme betrachtet haben würde, indeſs war es mir nicht möglich, dergleichen Unterschiede mit genügender Sicherheit zu beobachten. Auch nach dem Zwischenstellen einfarbiger Gläser gelang mir dieſs nicht, wenngleich dadurch meines Erachtens die Differenzen der etwa eintretenden verschiedenen Temperaturen vergröſsert werden muſsten.

Um die *Empfindlichkeit der Instrumente* zu steigern, lieſs ich mir (in der Werkstatt des Hrn. Kleiner in Berlin) eine Thermosäule aus 40 Paaren von Wismuth- und Antimonstäben (jedes Element von 3^{cm},15 Länge und 1^{mm},1

Dicke) verfertigen, welche, wie bei der 15paarigen linearen Kette, sämmtlich in einer Ebene liegen, und ebenfalls bis zur Breite einer Achtellinie zugeschrägt sind. Die Länge dieser Säule beträgt $8^{cm},75$. Als ich dieselbe mit einem Ilgmann'schen Multiplicator verband, dessen Nadel auſserordentlich astatisch, und dessen Draht aus Silber gezogen ist, war ich im Stande, durch die Wärme der Hand in einer Entfernung von etwa 0,75 Fuſs bei der gewöhnlichen Temperatur eine Ablenkung von 90° hervorzubringen.

Die *Intensität* der zum Thermoskop gelangenden Wärme wurde dadurch erhöht, daſs ich sie, unter Vermeidung der bisher stattgefundenen Reflexion vom Stahlspiegel, direct auf das Instrument einstrahlen lieſs. Zu diesem Zweck hatte ich mir eine dunkle Kammer von polirtem, innen geschwärztem Metall von 2 Fuſs Länge, 1' Höhe und 0',5 Breite anfertigen, und vorn mit einem Paar vorzüglicher Stahlschneiden versehen lassen, deren Länge, den Dimensionen der oben beschriebenen Säule angemessen, $9^{cm},7$ betrug. In diesem Apparat befand sich die Thermosäule, welche 1',5 vom Spalt entfernt, demselben vollkommen parallel gerichtet war. Ein Fernrohr, durch welches man in die verschlossene Kammer hineinsehen konnte, diente dazu, die Stellung der Säule zu controliren. Die Vorderwand, welche von der Sonne beschienen wurde, bestand (um die Erwärmung der das Thermoskop umgebenden Luft möglichst zu verhüten) aus dreifachem Metallblech.

Hatte man nun den Apparat in der Ebene der Ecliptik so aufgestellt, daſs die Wärmestrahlen in senkrechter Richtung durch den Schnitt hindurch zur Thermosäule gelangten, und darauf die Schneiden in dem Grade genähert, daſs die sichtbaren Strahlen Interferenzstreifen bildeten, so gingen diese Streifen vermöge des Fortrückens der Sonne über die Säule hin, indem sie derselben stets parallel blieben.

Aber auch bei diesem Verfahren, in dem sich die gröſste Intensität der Wärmestrahlen, welche zu erreichen war, mit einer hohen Empfindlichkeit der Instrumente vereinigte, ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, abwechselnd wär-

mere und weniger warme Stellen wahrzunehmen, wenngleich ich den Versuch unter den verschiedensten Umständen sowohl in Hinsicht des Standes der Sonne als der Temperatur des Beobachtungsraumes angestellt habe.

Ich muſs dieses Miſslingen der doch noch zu geringen Wärmewirkung zuschreiben, die bei der auſserordentlichen Verengung des Schnittes, welche für Interferenzerscheinungen erforderlich ist, die Multiplicatornadel nur um wenige Grade ablenkte, und die kleinen etwa auftretenden Unterschiede meiner Beobachtung entgehen lieſsen.

Fizeau und Foucault wollen jetzt (wie aus dem bereits (S. 10) erwähnten Experiment hervorgeht) hinter einem einfachen Schnitt mit einem Alkoholthermometer [1]) in der That eine Temperaturverschiedenheit aufgefunden haben, welche sie für eine Wirkung der Wärmeinterferenz halten.

Es schien mir nicht ohne Interesse, mittelst des beschriebenen Apparats meine vorgedachten Beobachtungen über die Beugung der Wärme zu bestätigen.

Indem sich die Sonne am Himmel fortbewegte, rückten ihre, in die dunkle Kammer eintretenden Strahlen in entgegengesetztem Sinne über die Säule hin, indem der Schnitt gleichsam die Axe bildete, um welche sie sich drehten. Die Geschwindigkeit, mit der dieſs geschah, betrug, da die Säule 1',5 vom Schnitt abstand, etwa 1 Linie in 1 Minute.

Es kam darauf an zu untersuchen, ob die Zeit, in der die Wärmestrahlen auf diese Weise über das Instrument fortgingen, sich beim Verengen des Schnitts nur bis zu einer gewissen Gränze vermindern, von da an aber wieder zunehmen würde.

Ich zählte deshalb für verschiedene Weiten des Spalts die Schläge eines Secundenpendels von der ersten Ablenkung der Multiplicatornadel an bis zu dem Moment, in welchem sie das Maximum ihrer Abweichung erreicht hatte. Den letzteren Punkt wählte ich, um nicht die Rückkehr

1) Dessen Kugel einen Durchmesser von der vierfachen Breite meiner Thermosäule hatte.

der Nadel in ihre Gleichgewichtslage abwarten zu müssen, welche sich doch nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen liefs. Ich hatte mich davon überzeugt, dafs die Nadel niemals auf dem Maximum ihrer Ablenkung verweilte, so dafs der Augenblick ihrer Culmination in der That einen sichern Anhaltspunkt darbot. Für jede Aenderung der Schnittweite mufste die dunkle Kammer natürlich von Neuem eingestellt werden, was dadurch sehr erleichtert wurde, dafs sie mittelst einer einzigen Schraube der Sonne nachgedreht werden konnte.

Auf die beschriebene Weise bin ich in der That zu dem erwarteten Resultate gelangt. *Die Zeit, während welcher die Thermosäule in der Wärmewirkung blieb, wurde anfangs durch Verengen des Schnittes verkürzt, dann aber, sobald seine Breite auf weniger als $\frac{1}{4}$ Linie zurückgeführt war, verlängert.*

Es ist diefs ein neuer Beweis für die von jener Gränze ab *zunehmende Ausbreitung der durch den Spalt hindurchgegangenen Wärmestrahlen.*

Bis zu diesem Punkte waren meine Resultate über die Beugung der Wärme im Jahre 1846 gediehen. Im Sommer 1847 unternahm ich eine weitere *Untersuchung ihrer Gesetze.*

Ich stellte mir für diesen Zweck eine *lineare Wärmequelle* dar, indem ich die vom Heliostatenspiegel stets nach derselben Richtung reflectirten Sonnenstrahlen, nachdem sie durch die Oeffnung einer Fensterlade in das Zimmer eingetreten waren, durch eine vertical aufgestellte Linse concentrirte. Diese ist (in der Duve'schen Werkstatt) von französischem Crownglas verfertigt, das mir bei seiner besonderen Reinheit und der Unveränderlichkeit seiner Oberfläche die Vortheile zu überwiegen schien, welche Steinsalz in anderer Beziehung für Wärmeuntersuchungen dargeboten hätte. Das Verhältnifs der Radien der Linse, welche eine Dicke von $9^{mm},25$ und eine Länge von $3^{cm},8$ hat, ist wie 1 : 6. Es wird dadurch erreicht, dafs die Strahlen, wenn sie auf die gekrümmtere Oberfläche aufgefallen

und von der Linse gebrochen worden sind, nach ihrer Vereinigung, die etwa 13^{mm},5 von der Linse stattfindet, dergestalt divergiren, als ob sie in der That von einer erhitzten Linie ausgingen.

Die so gerichteten Wärmestrahlen lieſs ich durch die Stahlschneiden hindurchgehen, und hinter diesen maſs ich ihre horizontale Ausbreitung:

1) in verschiedenen Entfernungen vom Spalt,
2) für verschiedene Weiten desselben,
3) für verschiedene Entfernungen des Schnitts von der Wärmequelle.

Ich verfuhr dabei wieder auf die oben (S. 5, 10, 11) beschriebene Weise, d. h. ich beobachtete am Multiplicator den Augenblick, in dem die lineare Thermosäule in die Wärmewirkung eintrat, zuerst indem sie der einen, dann indem sie nach völligem Hindurchrücken durch die Strahlen der andern Gränze genähert wurde [1]). Die Ausbreitung der Wärmestrahlen ergab sich alsdann aus der gegenseitigen Entfernung der Punkte, an denen sich die Säule in den gedachten Momenten befunden hatte.

I. Diese Messung wurde, der Ebene der Schneiden parallel, für die jedesmalige Weite des Spalts und für einen bestimmten Abstand desselben von der Wärmequelle, in einer Entfernung von 0',5; 1'; 1',5; 2'; 2',5, in gewissen Fällen auch von 4' und 6' vom Schnitt ausgeführt.

Das dazu nöthige Fortrücken der Säule geschah auf einer metallenen Bahn, welche senkrecht gegen die Schneiden gerichtet war. Das Thermoskop blieb dabei, so wie beim Durchgange durch die Wärmewirkung stets dem verticalen Schnitt und der Brennlinie parallel. Da ich beständig am Multiplicator beschäftigt war, mit dessen Beobachtung ich durch eine langjährige Uebung vertraut bin, so war es mir nicht möglich, zugleich die Bewegung der Säule auszuführen, und ihre Stellung an der horizontalen Scale ab-

1) Ich mache darauf aufmerksam, daſs diese Bestimmung also eine *rein thermische* war.

abzulesen. Dieſs übernahm daher mein Freund, Hr. R. Franz, der mich bei dieser ganzen mühevollen Versuchsreihe mit der gröſsten Bereitwilligkeit unterstützte.

Es ergab sich folgende Beobachtung. Waren die Wärmestrahlen z. B. 0,5 Fuſs von der Brennlinie durch den 0,5 Linie breiten Schnitt hindurchgegangen, so hatten sie, 0,5 Fuſs hinter diesem, also in der doppelten Entfernung von der Wärmequelle, nicht die doppelte Ausbreitung, d. h. nicht eine Ausdehnung von 1 Linie, sondern von 1''',68 erlangt.

1',0	vom Schnitt nicht die	3 fache	Ausbreitung	von 1''',5,	sond.	von	2''',15
1,5	- - - -	4 -	-	- 2 ,0,	-	-	2 ,63
2,0	- - - -	5 -	-	- 2 ,5,	-	-	3 ,31
2,5	- - - -	6 -	-	- 3 ,0,	-	-	3 ,97

Es geht daraus hervor, *daſs die Ausbreitung der Wärmestrahlen hinter dem Spalt beständig gröſser ist, als sie im Falle einer geradlinigen Begränzung seyn würde.*

Dasselbe Resultat hat sich aus den übrigen in dieser Beziehung angestellten und weiter unten mitgetheilten Messungen ergeben.

Vergleicht man die Unterschiede der oben angeführten Zahlen mit einander, so ersieht man, daſs z. B. die der Entfernung von 2',5 angehörige Differenz: 3''',97 — 3'''=0''',97, gröſser als die für die Entfernung von 0',5 gefunden: 1''',68—1''' =0''',68, ist.

Bei den in anderen Fällen erhaltenen Werthen, welche die nachfolgende Tabelle enthält, bestätigt sich diese Bemerkung, wenn man den Vergleich nicht weiter ausdehnt, als er mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler, die sich bis auf 0''',1 belaufen können, gestattet ist.

Die absolute Differenz zwischen der wirklichen und der als geradlinig berechneten Ausbreitung der Wärmestrahlen zeigt sich demnach in weiterem Abstande vom Spalt gröſser als in geringerer Entfernung von diesem.

II. Zur Ermittlung des Einflusses, den die *Weite des Schnittes* auf die Beugungserscheinungen ausübt, maſs ich die Ausbreitung der Wärmestrahlen für die vorgedachten

Abstände und bei der jedesmaligen Entfernung des Spalts von der Wärmequelle, wenn die Schneiden einander auf 4 Linien, 2''',1''' und 0''',5 genähert waren.

Hätte jenseits derselben eine Begränzung durch gerade, von der Wärmequelle aus an die Schneiden gezogene Linien stattgefunden, so wäre die Ausdehnung der Wärmewirkung, z. B. bei einem Abstande des Spalts von 0',5 von der Brennlinie, in einer Entfernung von 2',5 hinter demselben, d. h. in der 6 fachen von der Wärmequelle, sechs Mal so groſs als die zugehörige Schnittweite gewesen.

Sie betrug aber in der That:

bei dem	4'''	breiten Schnitt	nicht 24''',	sondern	25''',04
- -	2	- -	- 12 ,	-	12 ,58
- -	1	- -	- 6 ,	-	6 ,51
- -	0 ,5	- -	- 3 ,	-	3 ,97.

Das Verhältniſs der beobachteten Werthe zur Spaltöffnung war also auch nicht 6 : 1, wie es für eine geradlinige Begränzung hätte seyn müssen, sondern

bei 4'''	Schnittweite	25,04 : 4	oder	6,26 : 1
- 2	-	12,58 : 2	-	6,29 : 1
- 1	-	6,51 : 1	-	6,51 : 1
- 0 ,5	-	3,97 : 0,5	-	7,94 : 1,

Diese Zahlen bestätigen nicht allein die obige Bemerkung über die Abweichung der hinter dem Spalt stattfindenden wirklichen und der als geradlinig berechneten Ausbreitung der Wärmestrahlen, sondern sie lehren auch, *daſs diese Abweichung desto gröſser ist, je mehr man die Weite des Schnittes, durch welchen sie hindurchgehen, vermindert.*

Die weiter unten zusammengestellten Werthe haben dieses Gesetz auch in den verschiedensten andern Fällen auf's Vollkommenste dargethan.

Ich würde die Beobachtungen noch für geringere Weiten des Schnitts als 0''',5 angestellt haben, wenn nicht die Gränzen der Wärmewirkung bei fortgesetzter Verkleinerung des Spalts, namentlich in gröſserer Entfernung von demselben, angefangen hätten unsicher zu werden, eine Be-

merkung, welche ich schon früher in den Fällen gemacht hatte, in denen eine Interferenz der Strahlen erwartet werden konnte.

III. Alle vorgedachten Messungen wurden, um die Abhängigkeit jener Ausbreitung von der *Entfernung der Wärmequelle* kennen zu lernen, bei einem Abstande des Spalts von der Brennlinie auf 0′,25; 0′,5; 0′,75 und 1′ ausgeführt.

Ist der Schnitt bei einer Breite von 0‴,5, 0′,25 von derselben entfernt, so sollten sich die Wärmestrahlen, wenn ihre Verbreitung jenseit desselben von geraden Linien begränzt wäre, 0′,5 hinter dem Spalt, d. h. in der 3fachen Entfernung von der Wärmequelle auf 1‴,5 Breite erstrecken. Dieselbe Ausdehnung sollte die Wärmewirkung unter jener Voraussetzung 1′ hinter dem Schnitt haben, wenn derselbe 0′,5 von der Brennlinie angebracht ist; 1′,5 hinter ihm, wenn sein Abstand von der Wärmequelle 0′,75 beträgt; 2′ hinter dem Spalt, wenn er um 1′ von dieser entfernt ist.

Die Ausbreitung der Wärmestrahlen umfaſst aber an den genannten Stellen wirklich:

bei 0′,25	Entfernung des Schnitts von der Wärmequelle	2‴,13
- 0,50	- - - - - -	2 ,15
- 0,75	- - - - - -	2 ,56
- 1,00	- - - - - -	2 ,66

Die Ausbreitung der Wärmestrahlen hinter dem Schnitt übertrifft also die als geradlinig berechnete in desto höherem Grade, je weiter derselbe von der linearen Wärmequelle entfernt ist.

Die folgende Uebersicht zeigt, daſs dieſs auch in anderen Fällen wahrgenommen wurde.

Es ist dabei zu bemerken, daſs dieser Vergleich verhältniſsmäſsig die geringste Genauigkeit zuläſst, weil er sich auf Bestimmungen verschiedener Tage bezieht, und man daher wohl thut, sich an die Messungen für eine Schnittweite von 0‴,5 zu halten, bei denen die Beugung überhaupt am deutlichsten hervortritt.

Die Tabelle I stellt die wirklich beobachteten Ausbreitungen der Wärmestrahlen hinter dem Spalt für verschie-

dene Breiten desselben und bei verschiedener Entfernung der linearen Wärmequelle dar.

Die Tafel II enthält die Zahlen, welche sich aus jenen

Entfernung der linearen Wärmequelle vom Spalt.	Entfernung hinter dem Spalt, in welcher d Messung stattfand.	I. Beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlen, nachdem sie durch einen Spalt von:			
		4 Linien	2 Linien	1 Linie	0,5 Linie
		hindurchgegangen sind.			
Fuſs.	Fuſs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,25	0,5	12,34	6,27	3,81	2,13
	1,0	20,37	10,22	5,41	2,89
	1,5	28,35	14,18	7,40	4,02
	2,0	36,23	18,09	9,35	5,04
	2,5	44,10	22,02	11,60	6,28
Fuſs	Fuſs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,50	0,5	8,64	4,70	2,60	1,68
	1,0	12,65	6,67	3,44	2,15
	1,5	17,12	8,75	4,67	2,63
	2,0	21,16	10,71	5,41	3,31
	2,5	25,04	12,58	6,51	3,97
Fuſs.	Fuſs.	Linien.	Linien	Linien.	Linien
0,75	0,5	7,22	3,94	2,45	1,84
	1,0	10,00	5,28	3,26	2,29
	1,5	12,84	6,65	3,92	2,56
	2,0	15,44	8,06	4,67	2,97
	2,5	18,06	9,35	5,25	3,55
	4,0				4,54
	6,0				5,86
Fuſs.	Fuſs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
1,00	0,5	6,70	3,60	2,06	1,84
	1,0	8,51	4,41	2,62	2,03
	1,5	10,48	5,65	3,20	2,29
	2,0	12,65	6,49	3,66	2,66
	2,5	14,89	7,70	4,41	2,99
	4,0				3,55
	6,0				4,91

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, *daſs die hinter dem Spalt wahrgenommene Ausbreitung der Wärmestrahlen von der geradlinig berechneten abweicht, und zwar in desto höherem Grade:*

1) *in je gröſserem Abstande von dem Schnitt die Messung angestellt wird,*

2) *je enger der Spalt ist, durch den die Wärmestrahlen hindurchgehen,*

Bestimmungen ergeben, wenn die jedesmalige Schnittweite gleich 1 gesetzt wird. Sie liefern also einen unmittelbaren Vergleich mit der als geradlinig berechneten Ausbreitung.

II.

Verhältniſs der Weite des Spalts zur Ausbreitung der Wärmestrahlen,

als geradlinig berechnet.	bei 4 Linien	bei 2 Linien	bei 1 Linie	bei 0,5 Linie.
	Schnittweite beobachtet.			
1 : 3	3,09	3,14	3,81	4,26
1 : 5	5,09	5,11	5,41	5,78
1 : 7	7,09	7,09	7,40	8,04
1 : 9	9,06	9,05	9,35	10,08
1 : 11	11,02	11,01	11,60	12,56
1 : 2	2,16	2,35	2,60	3,36
1 : 3	3,16	3,34	3,44	4,30
1 : 4	4,28	4,38	4,67	5,26
1 : 5	5,29	5,36	5,41	6,62
1 : 6	6,26	6,29	6,51	7,94
1 : 1,66 . .	1,81	1,97	2,45	3,68
1 : 2,33 . .	2,50	2,64	3,26	4,58
1 : 3,00	3,21	3,33	3,92	5,12
1 : 3,66 . .	3,86	4,03	4,67	5,94
1 : 4,33 . .	4,52	4,68	5,25	7,10
1 : 6,33 . .				9,08
1 : 9,00				11,72
1 : 1,5	1,68	1,80	2,06	3,68
1 : 2,0	2,13	2,20	2,62	4,06
1 : 2,5	2,62	2,83	3,20	4,58
1 : 3,0	3,16	3,25	3,66	5,32
1 : 3,5	3,72	3,85	4,44	5,98
1 : 5,0				7,10
1 : 7,0				9,82

3) *je gröſser seine Entfernung von der Wärmequelle ist.*

Um in letzterer Hinsicht den Versuch *bis zur äuſsersten Gränze* fortzusetzen, welche sich erreichen lieſs, maſs ich die Ausbreitung der Wärmestrahlen auch in dem Falle, in welchem sie *unmittelbar von der Sonne*, also in Bezug auf die übrigen Verhältnisse gleichsam *aus unendlicher Ferne* kamen.

Ich hatte zu dem Ende die cylindrische Linse fortge-

nommen, so daſs die Strahlen direct durch die Schneiden hindurchgingen, und bestimmte ihre Gränzen, 0',5; 1'; 1',5; 2' und 2',5, hinter dem Schnitt für eine Weite desselben von 4, 2, 1 und 0,5 Linie.

Es war hierbei zu berücksichtigen, daſs die Wärmestrahlen bei diesem Versuch nicht mehr von einer einzigen verticalen Linie, sondern von einer Scheibe ausgingen. — Wäre das Erstere der Fall gewesen, so hätten sie sich, eben so wie sie parallel unter sich zum Schnitt gelangten, auch hinter demselben parallel fortpflanzen müssen, sofern keine Beugung erfolgt wäre. Ihre horizontale Ausbreitung würde alsdann stets der Weite des Schnittes gleich gewesen seyn.

Gingen sie aber von einer Scheibe aus, so muſste sich ihr horizontaler Durchschnitt hinter dem Spalt auch ohne den Einfluſs der Beugung vergröſsern. Und zwar muſste sich diese Vergröſserung bei einem scheinbaren Durchmesser der Sonne von einem halben Grade auf jeder Seite des Schnittes wie die Tangente eines Viertelgrades verhalten. Nun ist aber *tang* $\frac{1}{4}{}^{\circ} = 0,043634$, mithin beträgt die von der Sonnenscheibe herrührende Ausbreitung der Strahlen, in einem Abstande von 0',5 oder 72''' hinter dem Schnitt, auf jeder Seite desselben 0''',3141648, oder im Ganzen 0''',6283296. Der in Rede stehende Einfluſs erweitert also den Bereich der Strahlen

0',5	hinter dem Spalt um	0''',63
1,0	- - - -	1 ,26
1,5	- - - -	1 ,88
2,0	- - - -	2 ,51
2,5	- - - -	3 ,14.

Erst nach Abzug dieser Werthe, welche zu der jedesmaligen Breite des Schnittes hinzutreten, würde man die Ausdehnung der Strahlen für den Fall erhalten, in dem sie von einer einzigen geraden Linie im Unendlichen ausgehen.

Es ist zu untersuchen, wie sich die Ausbreitung der Wärmestrahlen an den verschiedenen Stellen nach dieser Reduction zu der jedesmaligen Schnittweite verhalten wird.

War der Spalt 0‴,5 breit, so umfaſste die wirklich beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlen

0′,5	**hinter dem Schnitt:**	**1‴,42**
1,0	**- -**	**2 ,13**
1,5	**- -**	**2 ,83**
2,0	**- -**	**3 ,60**
2,5	**- -**	**4 ,33**

also nach Abzug der obigen Zahlen,

in einer Entfernung von	0′,5	vom Schnitt:	0‴,79
- - - -	1,0	- -	0 ,87
- - - -	1,5	- -	0 ,95
- - - -	2,0	- -	1 ,09
- - - -	2,5	- -	1 ,19.

Vergleicht man diese Werthe mit 0″,5, der Weite des Schnittes, welcher die Ausbreitung der Wärmestrahlen ohne die Beugung beständig hätte gleich bleiben sollen, so ersieht man auf's Neue, wie die wahre Begränzung der Wärmewirkung von einer geradlinigen abweicht, und wie ihre Differenz in dem Maaſse zunimmt, als man sich von den Schneiden entfernt.

Bei verschiedener Weite des Schnittes ergaben sich folgende Beobachtungen. 2′,5 hinter demselben erstreckten sich die Wärmestrahlen

bei dem	4‴	breiten Schnitt auf	7‴,25
- -	2	- - -	5 ,59
- -	1	- - -	4 ,88
- -	0 ,5	- - -	4 ,33.

Es bleiben hiervon, nach Abrechnung der vorgedachten 3‴,14,

bei 4‴	**Schnittweite:**	**4‴,11**
- 2	**-**	**2 ,45**
- 1	**-**	**1 ,74**
- 0 ,5	**-**	**1 ,19.**

Die angeführten Werthe verhalten sich also zum Spalt selbst,

wenn derselbe	**4‴**	**breit ist, wie**	**4,11 : 4**	**oder 1,03 : 1**
- -	**2**	**- - -**	**2,45 : 2**	**- 1,23 : 1**
- -	**1**	**- - -**	**1,74 : 1**	**- 1,74 : 1**
- -	**0 ,5**	**- - -**	**1,19 : 0,5**	**- 2,38 : 1**

Diese Beobachtungen lassen die relative Steigerung der Wärmeausbreitung beim Verkleinern des Schnittes deutlich erkennen.

Aus der nachfolgenden Tabelle, welche überdieſs die vorigen Angaben vervollständigt, geht dieſs auch in andern Fällen entschieden hervor.

Entfernung hinter dem Spalt, in welcher die Messung stattfand.	Beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlen, nachdem sie durch einen Spalt von:			
	4 Linien	2 Linien	1 Linie	0,5 Linie
	hindurchgegangen sind.			
Fuſs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,5	4,65	2,76	2,05	1,42
1,0	5,39	3,37	2,78	2,13
1,5	6,00	4,20	3,45	2,83
2,0	6,55	4,97	4,20	3,60
2,5	7,25	5,59	4,88	4,33
	Ausbreitung nach Abzug des Einflusses der Sonnenscheibe. (S. 22.)			
Fuſs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,5	4,02	2,13	1,42	0,79
1,0	4,13	2,11	1,52	0,87
1,5	4,12	2,38	1,57	0,95
2,0	4,04	2,46	1,69	1,09
2,5	4,11	2,45	1,74	1,19
	Verhältniſs der Weite des Spalts zur Ausbreitung der Wärmestrahlen wie 1 zu:			
Fuſs.				
0,5	1,01	1,07	1,42	1,58
1,0	1,03	1,06	1,52	1,74
1,5	1,03	1,19	1,57	1,90
2,0	1,01	1,23	1,69	2,18
2,5	1,03	1,23	1,74	2,38

Es war bei diesen Bestimmungen gleichgültig, ob die Sonnenstrahlen unmittelbar zu dem Schnitt gelangten, hinter welchem die Messung ausgeführt wurde, oder ob sie schon vorher durch einen andern, der sich in beliebiger Entfernung von jenem befinden mochte, gegangen waren, sofern nur die ganze Weite des zweiten Schnittes von ihnen erfüllt wurde.

Die Beugung der strahlenden Wärme, auf deren Entdeckung meine vorgedachte Beobachtung vom Jahre 1846 (S. 12, 15) *geführt hatte, ist sonach durch die mitgetheilten Untersuchungen auch in ihren Gesetzen erkannt worden.*

III. *Ueber die Pseudomorphosen des Fahlerzes;* vom *Dr. philos. G. H. Otto Volger,*

Privatdocenten zu Göttingenen.

Hr. Prof. K. Blum erwähnt in dem Nachtrage zu seinem trefflichen Werke über die Pseudomorphosen des Mineralreiches gewisser Vorkommnisse von Pseudomorphosen des Kupfererzes nach Fahlerz (S. 115), des Kupfermalachites nach Fahlerz (S. 118) und der Kupferlasur nach Fahlerz (S. 120).

Hr. Geh. Hofrath Hausmann giebt im Handbuche der Mineralogie zu den Fahlerzen die allgemeine Anmerkung, daſs das Fahlerz Zersetzungen erleide, welche bei den an Arsenik reichen Modificationen rascher als bei andern fortzuschreiten scheinen. »Es gehen Kupfersalze, zumal Kupfergrün und Kupferlasur, bei einem Arsenikgehalte auch arseniksaure Kupfersalze, und auſserdem Eisenoxydhydrat aus demselben hervor.« Eigentliche Pseudomorphosen erwähnt Derselbe nicht; auch finde ich solche in keinem anderen Werke, auſser in den von Blum benutzten und citirten Schriften Haidinger's, angeführt.

Blum stellt die Formeln der Fahlerzmischung auf der einen Seite und der oben genannten pseudomorphen Substanzen auf der andern Seite zusammen, und weist die Unterschiede derselben nach. Es sey im ersten Falle *Fahlerz*, $=\overset{\prime}{Fe}^4(\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As}) + 2\overset{\prime}{Cu}^4(\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As})$, durch Verlust von $4S, (\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As})$ und Aufnahme von $6O$, $3\dot{H}$ im ersten Gliede der Formel, und durch Verlust von $8S$, $2(\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As})$ und Aufnahme von $16O$, $16\dot{H}$ im zweiten Gliede der Formel, in die neue Substanz *Kupferpecherz*, $=\dddot{Fe}^2\dot{H}^3$, $16\dot{Cu}\dot{H}$, wahrscheinlich ein Gemenge, übergegangen. — Im zweiten Falle sey *Fahlerz* dadurch in *Malachit*, gemengt mit *Eisenoxydhydrat*, umgewandelt, daſs $21S$ und $3(\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As})$ verschwun-

den und einerseits von dem zurückgebliebenen Kupfer 16O, $8\ddot{\text{C}}$ und $8\dot{\bar{\text{H}}}$ zur Bildung von $8(\dot{\text{C}}\text{u}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{C}}\text{u}\dot{\bar{\text{H}}}$ = Malachit), andererseits von dem Eisen 6O, $3\dot{\bar{\text{H}}}$ zur Bildung von $\dddot{\bar{\text{F}}}\text{e}^2\dot{\bar{\text{H}}}^3$ aufgenommen worden seyen. — Im dritten Falle sey *Fahlerz*, ganz in analoger Weise, durch Verlust von Schwefel, Antimon, Arsenik und etwaigem Zinkgehalte, und durch Aufnahme von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser theils zu *Kupferlasur*, $= 2\dot{\text{C}}\text{u}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{C}}\text{u}\dot{\bar{\text{H}}}$ (theils auch zu erdigem Malachite) und theils zu Brauneisenocher umgewandelt worden.

In Betreff des Kupferpecherzes muſs hingegen bemerkt werden, daſs dasselbe nicht Kupferoxydhydrat, sondern Kupferoxyd (theilweise auch wohl Kupferoxydul) enthält, wonach obige Formel also zu modificiren wäre in

$$\dddot{\bar{\text{F}}}\text{e}^2\dot{\bar{\text{H}}}^3\,16\dot{\text{C}}\text{u} \;(\text{oder } \dot{\bar{\text{C}}}\text{u}^x + \dot{\text{C}}\text{u}^x).$$

Durch jene Zusammenstellung der Formeln ist jedoch keineswegs weder die Erscheinung der genannten Pseudomorphosen erklärt, noch eine Darlegung des chemischen Processes, welchem sie ihre Entstehung verdanken, gegeben. Man kann, nach unseren Begriffen von der Natur chemischer Verbindungen, nicht wohl annehmen, daſs ein Austausch gewisser Stoffe gegen neu hinzugekommene in der oben angedeuteten summarischen Weise, noch daſs die Umwandlung der complicirten Mischung, aus welcher der frühere Körper bestand, in eine neue, nicht minder complicirte, unmittelbar stattgefunden habe. Vielmehr muſs man vermuthen, daſs eine jede chemische Verbindung in derselben Weise, wie wir uns dieselbe theoretisch vorstellen und durch die Formel versinnlichen, gesetzmäſsig erst das eine ihrer Glieder verliere und dann ein neues aufnehme ..... und so in allen Theilen der Formel. Also im vorliegenden Falle, wo Fahlerz, $= \overset{\prime}{\text{F}}\text{e}^{\underline{4}}(\overset{\prime\prime\prime}{\text{S}}\text{b}, \overset{\prime\prime\prime}{\text{A}}\text{s}) + 2\overset{\prime}{\bar{\text{C}}}\text{u}^4(\overset{\prime\prime\prime}{\text{S}}\text{b}, \overset{\prime\prime\prime}{\text{A}}\text{s})$, zu Kupferpecherz, $= \dot{\text{C}}\text{u}, (\dddot{\bar{\text{F}}}\text{e}^2\dot{\bar{\text{H}}}^3)$, umgewandelt ist, würde man erwarten dürfen, daſs zuerst die elektronegativen Glieder der Fahlerzformel, beidemal $(\overset{\prime\prime\prime}{\text{S}}\text{b}, \overset{\prime\prime\prime}{\text{A}}\text{s})$, verschwunden

und $\overset{,}{Fe}+2\overset{,}{Cu}$ zurückgeblieben seyen, daſs diese dann wieder ihre elektronegativen Bestandtheile, beidemale *S*, verloren haben, und daſs dann aus $Fe+2Cu$, durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser, Kupferpecherz gebildet worden sey. Dieser complicirte Proceſs könnte schrittweise mit der ganzen Masse vorgegangen seyn, so daſs der ganze Fahlerzkrystall im ersten Stadium der Umwandlung aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer, im zweiten aus Eisen und Kupfer, im dritten aus Eisenoxyd (-hydrat) und Kupferoxydul (oder -oxyd) bestanden hätte — oder derselbe könnte von Atom zu Atom fortgeschritten seyn, so daſs etwa zu einer gewissen Zeit ein Theil der Masse noch Fahlerz, der andere schon Schwefeleisen und Schwefelkupfer, ein dritter schon Kupferpecherz gewesen wäre. Letzteren Gang würden wir hier wohl annehmen müssen, da bei dem ersteren schwerlich die Pseudomorphose noch die Form des Fahlerzes deutlich behalten haben möchte.

Auf den ersten Blick könnte das Gesagte als leere Speculation erscheinen. Allein es handelt sich hier in der That um etwas Werthvolleres; es handelt sich um die Vorstellung, welche wir uns von der Natur chemischer Verbindungen zu machen haben. Die Analyse des Fahlerzes ergiebt (zunächst einmal abgesehen von den vicariirenden Bestandtheilen, Silber, Zink, Quecksilber und Arsenik), Eisen, Kupfer, Schwefel und Antimon, ohne daſs wir eine nähere oder entferntere Combination dieser Stoffe erweisen könnten. Haben wir uns nun zu denken, es seyen alle diese Stoffe in gleicher Nähe verbunden? — dagegen redet gar sehr die ganze elektro-chemische Theorie, welche doch fest genug begründet zu seyn scheint. Oder sind Eisen und Kupfer zunächst mit Antimon zu einem Antimonide verbunden, und ist dieses dann mit Schwefel vereinigt? — dieſs würde dem Binaritätsgesetze durchaus zuwiderlaufen. Oder endlich sind Eisen, Kupfer und Antimon jedes mit Schwefel verbunden, und besteht sodann das Fahlerz aus einer Verbindung von einem Metallsulfuride und einem Metalloïdsulfuride? — so stellt es uns die Rose'-

sche Formel der Fahlerzmischuug dar, und ähnlich die Frankenheim'sche, welche letztere $\overset{,}{Fe}$ und $\overset{,}{Cu}$ als isomorph betrachtet. Welche dieser Vorstellungsweisen den Vorzug verdiene, das würde sich ergeben, wenn wir eine stufenweise Elektrolyse des Fahlerzes vornehmen könnten. Eine solche auszuführen sind wir nun nicht im Stande, und obige Formeln bleiben daher einstweilen nur Producte der Theorie; interessant aber wäre es, wenn wir etwa Zwischenstufen der Umwandlung des Fahlerzes zu Kupferpecherz in der Natur auffänden, welche unserer theoretischen Vorstellung entsprächen. Eins wolleu wir hier sogleich festhalten, daſs nämlich das Kupferpecherz ($\dddot{Fe}^2 \dot{H}^3$), $\dot{Cu}$, selbst uns nur eine Zwischenstufe zwischen Fahlerz und den Pseudomorphosen von Kupferlasur und Kupfermalachit nach Fahlerz darstellt. Es ist gleichsam nur ein einstweiliger Ruhepunkt im Umwandlungsprocesse. Das Kupfer ist im Pecherze als bloſses Oxydul oder Oxyd enthalten, das Eisen schon als Brauneisenocher; beide bilden ein inniges Gemenge. In der Kupferlasur und im Malachite, welche so nahe verwandt sind, und sogar an ein und derselben Pseudomorphose vorkommen, ist das Kupfer, auſser mit Sauerstoff, auch noch mit Kohlensäure und Wasser verbunden, und der Brauneisenocher ist ausgeschieden. Es liegt in der That nahe, zu vermuthen, daſs die Kupferlasur- und Malachitpseudomorphosen wirklich die Kupferpecherzstufe durchlaufen haben, wenn auch nur von Atom zu Atom, und nicht di ganze Masse des Pseudokrystalls gleichzeitig. Die Umwand lung von Kupferpecherz in Kupferlasur und Malachit is ja eine so häufig vorkommende Erscheinung, und auch b den Pseudomorphosen von Kupferpecherz nach Fahlerz g denkt Blum a. a. O. des mit demselben vergesellschaftete Malachits.

Suchen wir nun aber von der Malachitbildung, welc als ein Endpunkt in der Umwandlungsreihe des Fahlerz betrachtet werden kann, durch die Uebergangsstufe des K pferpecherzes eine weitere Annäherung rückwärts zum Fal erze, so forschen wir in den Verzeichnissen der bisla

beobachteten Pseudomorphosen vergeblich. Auſser Malachit, Kupferlasur und Kupferpecherz finden wir keine Pseudomorphosen nach Fahlerzformen bemerkt. Insbesondere fehlt uns die Beobachtung von Schwefelkupfer und Schwefeleisen, welche schon ganz vortrefflich die Lücke zwischen Fahlerz und Kupferpecherz ausfüllen würde; denn Umwandlungen von Schwefelkupfererzen (Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies) zu Kupferpecherz (und durch dieses in Kupferlasur und Malachit) gehören zu den gewöhnlichsten Erscheinungen des Mineralreiches.

Mit diesen Betrachtungen wollte ich die Beschreibung einer Pseudomorphorse einleiten, deren Beobachtung diese Arbeit veranlaſst hat. Ich rufe nun zunächst die vollständige Formel der Fahlerzmischung zum leichteren Verständnisse herbei:

$$\text{Fahlerz ist} = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{Fe}{}^4 \\ \overset{\prime}{Zn}{}^4 \\ \overset{\prime}{Hg}{}^4 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Sb} \\ \overset{\prime\prime\prime}{Ag} \end{matrix}\right\} + 2 \left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{Cu}{}^4 \\ \overset{\prime}{As}{}^4 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Sb} \\ \overset{\prime\prime\prime}{As} \end{matrix}\right\} \text{ nach G. Rose,}$$

oder kürzer:

$$\text{Fahlerz ist} = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{Cu}{}^4 \\ \overset{\prime}{Ag}{}^4 \\ \overset{\prime}{Fe}{}^4 \\ \overset{\prime}{Zn}{}^4 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Sb} \\ \overset{\prime\prime\prime}{As} \end{matrix}\right\} \text{ nach Frankenheim,}$$

und führe hienach ein die Pseudomorphosen von RS^x, wobei R die im ersten Gliede der Frankenheim'schen Formel stehenden Metalle bedeutet, oder kürzer, nach der Hauptbeobachtung, Pseudomorphosen von

Kupferkies nach Fahlerz.

Diese Pseudomorphosen sind vielleicht diejenigen, welche am frühesten das Auge der Mineralogen auf sich gezogen haben. Sie sind dem Harzerischen Bergmann längst gar wohl bekannt gewesen und in älteren Schriften erwähnt, ehe man an Pseudomorphosen, ja selbst ehe man an die Geſetzmäſsigkeit der Krystallisation dachte. Aber eben der

Umstand, daſs man diese Pseudomorphosen so lange kannte und an den alltäglichen Anblick derselben gewöhnt war, ist wohl die Ursache, daſs man nie weitere Aufmerksamkeit auf dieselben wandte, und daſs man, wunderbar genug, bei allem Suchen nach Pseudomorphosen diese so schöne und lehrreiche gewiſs häufig in der Hand gehabt (denn sie fehlt in keiner Sammlung), aber immer übersehen hat. Wenn irgendwo das Sprüchwort: »den Wald vor Bäumen nicht sehen«, eine Anwendung finden kann, so ist es in diesem Falle. Jeder Bergmann auf dem Oberharze kennt die eigenthümliche Vergesellschaftung von Kupferkies und Fahlerz, und weiſs insbesondere, daſs gewisse Körper, welche dem Auge nichts darbieten, als alle Merkmale von Kupferkies, dennoch ihrer Hauptmasse nach aus Fahlerz bestehen. Ja der Kupferkies ist sogar ein empirisches Merkmal des Fahlerzes, wie etwa die Kobaltblüthe ein Merkmal des Speiskobalts ist. — Ich will nicht verweilen bei Citaten aus älteren Werken, sondern nur einige neuere anführen. C. C. v. Leonhard macht im »Handbuche der Oryktognosie (Heidelb. 1826)«, S. 650, zum »lichten (arsenikhaltigen) Fahlerze« die Bemerkung: — — »oder die Krystalle durchaus bekleidet mit dünnem Ueberzuge von Kupferkies.« — Diesen Kupferkiesüberzug erwähnt auch Blum im »Lehrb. der Oryktogn. (Stuttg. 1845)«, S. 600. — Nicht minder gedenkt desselben Hausmann in seinem so überaus werthvollen »Handbuche der Mineralogie (Gött. 1845 bis 1847)«, worin derselbe ein solches Vorkommen insbesondere, S. 179, beim Schwarzgiltigfahlerze, und S. 180 beim Silberfahlerze anführt. — Leonhard hat den Fundort dieses Vorkommens beim lichten Fahlerze nicht angegeben; Hausmann's Silberfahlerz kommt allein in Freibergischen Gruben vor, das Schwarzgiltigfahlerz bricht an mehreren Orten, und ist, wie auch das Silberfahlerz, frei von Arsenik.

Man kann die in Rede stehende Erscheinung, den sogenannten Kupferkiesüberzug auf Fahlerzkrystallen, welches eben die Pseudomorphose ist, die ich hier sogleich näher beschreiben will, nicht schöner sehen, als auf dem Rosen-

höfer Gangzuge bei Clausthal, auf welchem zumal die Gruben »Alter-Segen« und »Zille«, die durch alle Sammlungen verbreiteten Stufen liefern. Ich habe fuſsgroſse Wände gesehen, welche auf einer Decke von Spatheisenstein, wie auf einer ebenen Tafel, eine dichte Saat von $\frac{1}{7}$ Zoll groſsen Fahlerzkrystallen tragen, die auſsen alle ganz als Kupferkies erscheinen, so daſs man gar nichts vom Fahlerze erblickt. Es brechen auf den genannten Gruben die Fahlerze mit Eisenspath, der Hauptgangart, Eisenbraunspath, Bitterspath, Schwerspath, Bergkrystall, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Bournonit, Kupferlasur, Malachit und Brauneisenstein. Diese Mineralien aber stehen zu den Fahlerzen in sehr verschiedenen Beziehungen, welche durch die einfache Anführung des Zusammenvorkommens nicht an's Licht gestellt werden. Vielmehr ist dieses Zusammenvorkommen etwa zu vergleichen mit dem Zusammenvorkommen von Petrefacten verschiedener Perioden an ein und demselben geographischen Orte; die Bildung des Ganggesteins mit den Fahlerzen, Bleiglanz und Zinkblende, nebst dem Schwerspathe, die Bildung des Kupferkieses, und endlich die Bildung von Bitterspath, Kupferlasur, Kupfermalachit und Brauneisenstein bezeichnen drei sehr verschiedene Perioden in der Geschichte des Gebirges. Eine nähere Beschreibung der Gangstufen und der Anordnung der einzelnen Mineralien auf ihnen wird zum Schlusse dieser Arbeit nicht uninteressanten Betrachtungen Gesichtspunkte darbieten.

Die Fahlerzkrystalle von tetraëdrischem Typus liegen auf einer dünneren oder dickeren Unterlage von Spatheisenstein, welcher die Wände der Gangspalten als krystallinischen Sinter bekleidet, halb in dieselbe eingebettet, halb hervorragend, mitunter ganz verhüllt, mitunter aber auch frei aufgewachsen. In letzterem Falle bildet eine Tetraëderfläche die Basis, während das entgegengesetzte Extrem da stattzufinden pflegt, wo der Krystall mit einer Tetraëderspitze oder mit einer Tetraëderkante in die Eisenspathdecke eingesenkt liegt. — An allen Krystallen, welche mehr oder weniger aus der Eisenspathwand hervorragen, sieht man von

Fahlerzmasse äuſserlich keine Spur, sondern man sieht nur tetraëdrische zartdrusige Kupferkieskörper, welche an und für sich durchaus nicht verrathen würden, daſs sie einen fremdartigen Kern umschlieſsen. Allein die Drusigkeit der Flächen und der reguläre Charakter des Tetraëders, so wie die verschiedenen Flächencombinationen, welche auch bei hemiëdrisch gebildeten Kupferkieskrystallen sonst nicht vorzukommen pflegen, lassen vermuthen, daſs hier nicht eine Kupferkieskrystallisation, sondern eine Pseudomorphose vorliege. Bei einem leichten Drucke mit den Spitze einer Pincette zerbricht nun aber der Kupferkies, und man erkennt, daſs derselbe nur als eine ganz dünne Decke einen eisenschwarzen Kern von Fahlerz verbirgt, welcher letztere in ihm, wie in einem Gehäuse, liegt. Mitunter ist die Kupferkieshaut nur so zart, wie ein getrockneter Firniſsanstrich; mitunter dagegen ist dieselbe dicker, und bildet eine nicht unbedeutende Rinde um den Fahlerzkern. Allein in diesem Falle zeigt sich bei näherer Betrachtung unter einer guten Lupe, auch wohl schon dem unbewaffneten Auge, daſs dieselbe aus mehreren Lagen besteht, welche durch je einen sehr feinen Zwischenraum gesondert und von einander ablösbar sind.

Die oberste, oft einzige, Kupferkieshaut ist, wie bemerk worden, zartdrusig. Sie besteht aus sehr kleinen, glänzen den, engverwachsenen Krystallindividuen, deren jedes durc seine frei hervorragenden Spitzen besondere Lichtspiegelu gen hervorbringt, so daſs dieselbe dem bloſsen Auge etw wie eine Schaumgoldbelegung, unter guter Vergröſserur dagegen wie eine unregelmäſsig bedruste Erzplatte erschein Die Krystalle sind im Allgemeinen messinggelb oder gol gelb, häufig aber auch grüngoldig, und bläulich und röt lich angelaufen, und dann an Farbenspiel den schönen Fl geldecken des Juwelenkäfers vergleichbar. Die Krystalli dividuen, welche, dicht an einander gedrängt, diese Kupf kieshaut bilden, sind dabei so klein, daſs das bloſse Au ein Hervorragen derselben meistens nicht deutlich wa nimmt, und daſs die ganze Kupferkieshaut völlig geradfläc

u

und fast eben erscheint. Dabei treten auf der letzteren selbst die stumpfesten Kanten der Fahlerzflächen äuſserst rein und deutlich hervor, wie man es bei einer Incrustation nicht erwarten kann. Das Ganze sieht für das bloſse Auge ganz genau so aus, als ob etwas rauhflächige Fahlerzkrystalle mit Schaumgold überzogen wären.

Entfernt man die Kupferkieshaut von einem Fahlerzkrystalle, welcher nur eine solche trägt, sie sey auch noch so zart, so bemerkt man bald, daſs der Fahlerzkrystall darunter bei weitem nicht so wohl ausgebildete Kanten besitzt, als erstere, obgleich man ihn beim Entfernen des Kupferkieses, welches sehr leicht gelingt, nicht im geringsten beschädigte. Gelingt es bei einem Krystalle, welcher mehrere Kupferkieshäute über einander trägt, die oberste an einer Kante so abzusprengen, daſs die unterliegende erhalten bleibt, so findet man, daſs diese ebenfalls minder scharf ausgebildet ist, als die äuſserste, und dieser Mangel nimmt nach innen hin bei jeder neuen Lage zu. Noch viel mehr aber, wo die Kupferkiesdecke recht stark ist, tritt dieses Miſsverhältniſs an dem Fahlerzkerne hervor. Man findet Körper dieser Art, bei denen ein wohlgeformtes Kupferkiesgehäuse mit den mannigfachen Flächencombinationen der Fahlerztetraëder innen einen Kern von Fahlerz enthält, der, gänzlich abgerundet, kaum noch den tetraëdrischen Typus erkennen läſst, und etwa wie eine stumpfe Räucherkerze aussieht. Dieſs alles darf man nur einmal scharf in's Auge gefaſst zu haben, um überzeugt zu seyn, daſs die Kupferkiesmasse keineswegs als eine Incrustation über Fahlerzkrystallen gebildet seyn kann, sondern daſs vielmehr der Kupferkies an die Stelle der äuſseren Fahlerzmasse selbst getreten ist, während die letztere sich verminderte. Diese Verminderung der Fahlerzmasse wurde aber durch den Kupferkies nicht völlig ausgeglichen, sondern es blieben leere Räume; die Kupferkieshülle umgiebt den Fahlerzkern nur ganz lose, und letzterer liegt in dem Gehäuse so abgesondert, daſs man ihn würde bewegen können, wenn das Ge-

häuse ihn auf allen Seiten umgäbe, und er nicht mit einem Theile seiner Flächen fest in dem Eisenspathe haftete.

Auf den ersten Blick könnte man eine Incrustation der Fahlerzkrystalle durch Kupferkies allerdings um so mehr glauben, als dieser Ueberzug sich nur an den nicht eingewachsenen, sondern frei hervorragenden Flächen der Fahlerze findet — wobei es freilich immer schon eine eigenthümliche Erscheinung bleibt, daſs *alle diese* Flächen gleichförmig und gleich stark, und mit der ununterbrochensten Regelmäſsigkeit incrustirt erscheinen, welche Lage sie auch haben mögen. Dieser letztere Umstand läſst sich weder mit der Voraussetzung einer Sublimation von Kupferkies, noch mit der Annahme einer Aufträufelung oder Sinterbildung reimen, sondern würde nur durch ein gleichmäſsiges Anschieſsen des Kupferkieses aus einer die ganze Gangspalte erfüllenden Flüssigkeit zu erklären seyn. Allein auch dieser letzteren Erklärung widerspricht die Erscheinung schon an und für sich, auch abgesehen von den oben gegen die Vermuthung einer Incrustation gemachten Einwendungen. Dieselbe hat mit einem solchen krystallinischen Anschusse gar keine Aehnlichkeit; auſserdem aber dürfte man wohl erwarten, daſs dieser auch andere Mineralien derselben Gangstufen ebenfalls bedeckte. Das Letztere ist jedoch keineswegs der Fall; vielmehr tragen weder der Eisenspath, noch der Eisenbraunspath, noch der Bitterspath und der Schwerspath, noch auch selbst die den Fahlerzen selbst chemisch verwandten Bleiglanz- und Zinkblendekrystalle irgend eine Spur von einer auch nur entfernt ähnlichen Kupferkiesbedeckung — und doch sind alle jene Mineralien mit den Fahlerzen auf die mannigfaltigste Weise eng verwachsen und benachbart. Einzig und allein die Fahlerze tragen eine Kupferkieshaut, und diese findet sich bei genauerer Untersuchung gar nicht selten selbst an manchen eingewachsenen Flächen der Krystalle, gleichsam eine Scheidewand zwischen dem Fahlerze und dem eng angelegten Eisenspathe oder Schwerspathe bildend, nur meistens zarter als an den freien Flächen. Indessen kann man wohl sagen, daſs bei den mei

sten eingewachsenen Flächen der Fahlerze sich keine Kupferkieshaut findet. Bei diesen aber nimmt man häufig einzelne Kupferkiespunkte wahr, und beim Zerbrechen der Fahlerze trifft man solche Punkte oder auch Haarkluftflächen, welche mit Kupferkiesfarbe beschlagen sind, oft mitten in den Krystallen an. Jene Haarklüfte sind wohl in demselben Sinne der Krystalloberfläche analog, wie Wände von Gangspalten der Oberfläche des Gebirges.

Aus allen geschilderten Verhältnissen geht denn klar genug hervor, daſs die Kupferkieshülle der Fahlerzkörper keineswegs durch eine Incrustation entstanden seyn kann. Vielmehr zeigt sich offenbar, daſs hier eine Pseudomorphose vorliegt, welche aus dem Fahlerze selbst durch einen Umwandlungsproceſs gebildet worden ist, indem von der Mischung des Fahlerzes nur gewisse Mengen von Schwefelkupfer und Schwefeleisen zurückgeblieben, die übrigen Bestandtheile aber abhanden gekommen sind.

Die Spuren einer erlittenen Umwandlung zeigen auch die Fahlerzkrystalle da, wo sie von Kupferkies umhüllt sind, sehr deutlich. Die im Verhältnisse der Stärke der Kupferkieshülle zunehmende Abrundung ihrer Kanten und Ecken, bis zum völligen Verluste aller wirklichen Krystallform, ist schon angeführt. Auſserdem aber zeigen die Flächen der Fahlerze eine ganz eigenthümliche Beschaffenheit. Leonhard (a. a. O.) sagt vom Fahlerze, die Krystalle seyen auf den *P* Flächen glatt und glänzend, gleich polirtem Stahle, auch gestreift (? gereift) parallel den Kanten, die übrigen Flächen aber seyen rauh und drusig. Blum, im Lehrbuche der Oryktognosie (S. 600), sagt, die Krystalle seyen glatt, auch gestreift (? gereift) die secundären Flächen oft rauh. — Hausmann dagegen (a. a. O. S. 176) sagt, *manche* Flächen seyen glatt und glänzend, die Flächen $+T(P)$ und $+PT.1.(r)$ gewöhnlich parallel ihren Combinationskanten unregelmäſsig gereift, die Flächen $-T(e)$ oft sehr rauh. Diese Angaben stimmen nicht mit einander, obgleich gewiſs für jede derselben Belegstufen zu finden sind. Ich habe eine Stufe vor mir liegen, auf welcher ein Krystall,

dessen Kupferkieshaut abgesprengt ist, gänzlich der Angabe Leonhard's entspricht, indem er eine ziemlich glatte, nur schwach gereifte (keineswegs »gestreifte« *P* Fläche, und dagegen völlig rauhe secundäre Flächen zeigt. Aber die Glätte der Tetraëderfläche beruht nur auf dem Vorhandenseyn einer dünnen, mattglänzenden, schwarzen Haut zwischen dem Fahlerze und der Kupferkieshaut, welche erstere zufällig auf der Tetraëderfläche verschont geblieben, an den secundären Flächen dagegen abgesprungen ist. Räumt man diese zarte schwarze Decke auf der Tetraëderfläche fort, so erscheint auch letztere völlig rauh. Von dieser Zwischendecke unten ein Mehreres. Hier muſs erwähnt werden, daſs man alle mit Kupferkies bedeckten Flächen der Fahlerze nach Wegräumung desselben völlig rauh und drusig findet, die primären sowohl, wie die secundären; nur ist die Rauhheit bei den meistens ganz verrundeten secundären Flächen auffälliger. Alle diese Flächen sind eisenschwarz und auſserordentlich zartdrusig, wodurch sie ein sammtartiges Aussehen bekommen. Dieses ist aber nicht die Beschaffenheit der Flächen von solchen Fahlerzkrystallen, welche keine Kupferkieshaut tragen, noch auch von den kupferkiesfreien eingewachsenen Flächen der gewöhnlichen, mit einer solchen Haut versehenen Krystalle. Der zuletzt angedeutete Umstand hat wohl zur Beobachtung von völlig glatten, und von rauhen und drusigen Flächen an einem und demselben Krystalle Gelegenheit gegeben. Gänzlich kupferkiesfreie Fahlerzkrystalle zeigen lauter glatte Flächen; sie sind aber so selten, daſs ich bekennen muſs, in den Sammlungen, welche ich bis jetzt zu sehen Gelegenheit hatte, so viel ich mich dessen erinnere, keinen solchen Krystall von erheblicher Gröſse gefunden zu haben. Ich kenne nur einen ziemlich groſsen Fahlerzkrystall von vollkommener Frische, der eben vom Rosenhöfer Gangzuge aus der Grube Alter-Segen herstammt, auf welchem sich nicht leicht Gelegenheit zur unmittelbaren Vergleichung von so verschieden beschaffenen Krystallen darbieten möchte. Diese Stufe, in meinem Besitze, zeigt eine ganze Zahl von

Fahlerzkrystallen auf einer geraden Drusenfläche von gelbem Eisenspathe aufgewachsen. Auch Schwerspath liegt auf dem Eisenspathe, ist aber nie in denselben eingewachsen, wie die Fahlerze theilweise, sondern er liegt wie aufgegossen und fest angeschweiſst, und umschlieſst manche Flächen der Fahlerze ebenfalls theilweise. An einigen Fahlerzen sieht man deutlich die Kupferkieshaut selbst zwischen der Fahlerz- und Schwerspathfläche. — Alles eng an einander geschmiegt. An dem einen Ende der Handstufe lag eine gröſsere Schwerspathmasse, welche bei der Formirung des Handstückes zum Theil absprang, und dadurch einen schönen Fahlerzkrystall, aus dessen Flächen zwei andere etwas hervortreten, sichtbar werden lieſs. Dieser Krystall, welcher so hermetisch verschlossen gelegen hatte, sprang vom folgenden Schlage ganz aus seinem Lager heraus. Hier sind nun alle Flächen glatt und glänzend, wie polirter Stahl, primäre sowohl als secundäre, manche aber fein gereift. Dieser völlig zwischen Eisenspath und Schwerspath eingewachsen gewesene Krystall zeigt aber auch keine Spur von Kupferkies, und man erkennt an dieser Stufe, daſs die rauhflächigen, mit Kupferkies umhüllten Fahlerzkrystalle einen Angriff erlitten haben, welchem dieser glatte Krystall in seinem Verschlusse nicht ausgesetzt gewesen ist — dem Angriffe des Processes, welcher die Fahlerze von auſsen nach innen vorschreitend in Kupferkies verwandelte. Die Erläuterung dieses Processes wollen wir weiter unten versuchen.

Wo an der so eben theilweise beschriebenen Stufe der Schwerspath, der auf dem Eisenspathe fest anschlieſsend aufliegt, so weit weggesprungen ist, daſs schon die Spitzchen der sattelförmig gebogenen Eisenspathkrystalle hervorragen, da sieht man noch mehrere kleinere Fahlerzkrystalle, die beim Schlage zerbrochen sind. Mit der Lupe erkennt man aber hie und da auch noch ein hervorblickendes schwarzes Krystallspitzchen von sehr kleinen Fahlerzen, welche auf dem Eisenspathe, bevor Schwerspath ihn bedeckte, wie aufgestreut liegen mochten. Wo dagegen an derselben

Stufe der Eisenspath nicht mit Schwerspath zugedeckt ist, da findet man aufser den grofsen und etwas kleineren von Kupferkies umhüllten Fahlerzen auf dem Eisenspathe kleine Pünktchen, welche unter der Lupe deutlich als Häufchen von Kupferkies erkannt werden. Diese zeigen zwar keine Tetraëdergestalt; allein die Art ihres Vorkommens, ihr Fehlen unter der Schwerspathdecke, wo die Fahlerzkrystallchen sich finden, und das Fehlen der letzteren an den nicht von Schwerspath gedeckten Theilen der Eisenspathstufe, diefs alles läfst kaum bezweifeln, dafs diese Kupferkieshäufchen Umwandlungsproducte kleiner Fahlerzkörperchen seyen. Solche Kupferkieshäufchen, mitunter zu Flecken ausgebreitet, liegen denn auch hie und da auf Bleiglanz- und auf Zinkblendekrystallen, welche sich, wie schon einmal bemerkt ist, zu dem Eisenspathe ganz wie die Fahlerze verhalten und nicht selten mit Fahlerzkrystallen zusammengedrängt liegen. Nie aber fand ich, so viele Stufen vom Rosenhöfer Zuge ich auch untersuchte, weder Fahlerze noch Kupferkieshäufchen auf Schwerspath, eben so wenig auf Bitterspathkrystallen, welche letztere ihrerseits über *alle* bisher genannten Mineralspecies der Stufen gleichmäfsig verstreut liegen.

In Bezug auf das Vorkommen der Umwandlung von Fahlerz in Kupferkies ist nun noch zu erwähnen, dafs auch derbe Fahlerzmassen dieselbe zeigen. Ich besitze eine Stufe vom Rosenhöferzuge, bestehend aus gelbem Eisenspathe und derbem Fahlerze, welches letztere an mehreren Stellen Krystallflächen zeigt. Hier sind aber nicht allein diese Krystallflächen sehr schön mit Kupferkieshäutchen versehen, sondern auch unregelmäfsige, durch eine zarte Kluft von dem ansitzenden Eisenspathe getrennte Flächen und sogar feine Klüfte innerhalb der Fahlerzmasse selbst. Ja es finden sich an einigen Stellen hervorragende Partien, unregelmäfsige Häkchen und Ecken der Fahlerzmasse, welche, ich kann es nicht anders beschreiben, ganz in Kupferkies umgewandelt sind. Andere Fahlerzstufen habe ich gesehen an welchen derbes Fahlerz aufsen tombakfarbig und blau

grün, wie Buntkupfererz, angelaufen war, andere, welche deutlich eine Umwandlung zu Kupferkies zeigten. Die meisten Sammlungen werden Belegstufen für die beschriebenen Verhältnisse aufzuweisen haben.

Betrachten wir nun noch die individuellen Verhältnisse der neuen Species, des Kupferkieses. Sprengt man ein Stück von der Kupferkieshaut eines Fahlerzkrystalles, welche, wie schon erwähnt ist, auf den ersten Blick äuſserst zartdruſsig erscheint, vorsichtig los, und untersucht dasselbe so viel als möglich unter guter Vergröſserung, so erkennt man, daſs die dünne Platte des Kupferkieses aus sehr kleinen, eng an einander gewachsenen und gedrängten Krystallindividuen besteht, deren Spitzen auf beiden Flächen der Platte hervorragen. Diese Spitzen erkennt man groſsentheils deutlich als Octaëderspitzen, oder als Kanten, welche durch das Ueberwiegen zweier Octaëderflächen gebildet werden (Hinneigung zur Hemiëdrie); allein ich glaube auch dreiflächige Spitzen, etwa Tetraëderspitzen, erkannt zu haben, was auf eine abweichende Stellung dieser Individuen hindeuten würde, und manche Formen bleiben ganz undeutlich. Die Hauptsache ist, daſs die Octaëderindividuen, so weit diese die Kupferkiesplatte bilden, alle mit ihren Grundflächen in der Ebene der von ihnen dargestellten Krystallfläche des Fahlerzes liegen, und folglich mit ihrer senkrechten Axe parallel und auf jener Ebene senkrecht stehen. Genauer bin ich nicht im Stande, die Stellungen der übrigen etwa vorkommenden Individuen auszumitteln, und es bleibt daher die Fig. 1, Taf. II, welche ein Durchschnittsstück eines solchen Kupferkiesplättchens darstellt, immerhin etwas sehr ideal. Wo mehrere Kupferkiesplatten unter einander liegen, da wiederholt sich ganz dieselbe Erscheinung, wie sie so eben beschrieben worden, und die Platten schweben gleichsam mit den Krystallspitzchen auf einander (Fig. 2, Taf. II).

Von besonderem Interesse ist noch ein Verhältniſs, nämlich die regelmäſsige Beziehung, welche zwischen den Kanten der Fahlerzkrystalle, so wie den Reifen der Krystall-

flächen (die man ja wohl als Wiederholung der Kante, welcher sie parallel sind, betrachten darf), und der Anordnung der Krystallindividuen des Kupferkieses stattfindet. Es ist schon weiter oben bemerkt worden, daſs die Kupferkieshaut der Fahlerzkrystalle selbst die stumpfesten Kanten der letzteren sehr rein und deutlich darstellt, und zwar viel deutlicher, als der Fahlerzkern selbst. Aber auch die Reifung, welche bei manchen Flächen der Fahlerze stets so zart ist, findet sich auf der Kupferkieshaut schärfer hervorspringend wieder. Es stehen nämlich die Kupferkiesindividuen so an einander gereiht, daſs ihre Spitzen allemal in eine solche Kante oder Reifenkante fallen, welche dadurch wie eine Säge aussehen, nur etwas unregelmäſsig, da oft die Octaëder nicht in Spitzen, sondern in Kanten auslaufen (Fig. 3, Taf. II). Eine gewisse Regelmäſsigkeit in der Anordnung der Individuen scheint auch überall stattzufinden, indem auf solche Flächen, welche auf den ersten Blick gar keine Reifung zu besitzen scheinen, nicht selten, bei genauerer Betrachtung und wenn die Flächen gegen Licht und Auge günstig gerichtet sind, dennoch ebenfalls Reifen oder einen reihenweisen Verlauf der Krystallspitzchen wahrnehmen lassen.

Der Fahlerzkern unter der Kupferkiesdecke verräth, auſser durch die bereits beschriebene sammtartige Rauhheit seiner Flächen und die Abrundung seiner Ecken und Kanten, auch noch dadurch die erlittene Umwandlung, daſs seine äuſsere Masse mitunter sehr wenig, mitunter aber bis zu einer gewissen Tiefe einwärts weit lockerer ist, als sein Inneres und als die äuſsere Masse frischer, glattflächiger Fahlerzkrystalle. Es verhält sich dieselbe gegen ein schabendes Messer so milde, wie weiches Reiſsblei. Jemehr man aber schabend eindringt, um so dichter und spröder wird die Fahlerzmasse, und um so glänzender die Schabfläche.

Hiemit glaube ich nun alle bemerkenswerthen Verhältnisse, welche die in Rede stehenden Pseudomorphosen von Kupferkies nach Fahlerz darbieten, so weit mir möglich,

dargestellt zu haben, auſser denjenigen, welche in Betreff der chemischen Beziehungen derselben erörtert werden müssen, um die Natur dieser Bildungen zu begreifen.

Nimmt man an, was bei der Vergleichung der Formeln, welche die chemische Constitution des Fahlerzes und die des Kupferkieses ausdrücken:

$$\text{Fahlerz} = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{\bar{C}u}{}^4 \\ \overset{\prime}{Fe}{}^4 \\ \text{etc.} \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Sb} \\ \overset{\prime\prime\prime}{As} \end{matrix}\right\} \text{ (Frankenheim)}$$

$$\text{und Kupferkies} = \overset{\prime}{\bar{C}u}\overset{\prime\prime\prime}{Fe} \text{ (H. Rose)} —$$

wohl nahe genug liegt, daſs aus dem Fahlerze durch Verlust von ($\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$) der Kupferkies entstanden seyn möchte, so stöſst diese Annahme sogleich auf ein Hinderniſs. Vergleicht man alle Analysen von Fahlerzen, so ergiebt sich, daſs der Gehalt derselben an Kupfer (inclus. Silber) zu dem Gehalte an Eisen (inclus. Zink) sich durchschnittlich verhält etwa $= 9:1$, im Kupferkiese dagegen etwa $= 8:7$. Auſserdem ist das Eisen im Fahlerze als $\overset{\prime}{Fe}$, im Kupferkiese dagegen als $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{F}e}$ enthalten. Es ist also im Kupferkiese nicht nur ein relativer Zuwachs von Eisen, sondern auch von Schwefel vorhanden.

Denken wir uns aus der Fahlerzmischung den elektronegativen näheren Bestandtheil ($\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$) entfernt, so bleibt nicht Kupferkies, sondern *Kupferglanz* zurück, d. i. »$\overset{\prime}{\bar{C}u}$ gewöhnlich mit einem geringen Gehalte von Schwefeleisen« (Hausmann). Mit einer solchen Zerlegung hat nun die vorliegende Pseudomorphose von Kupfererz nach Fahlerz jedenfalls viele Analogie, indem der Unterschied der Mischung des Kupferglanzes und Kupferkieses lediglich ein quantitativer ist. Ich muſste mir daher die Frage vorlegen, ob nicht vielleicht auch hier zunächst Kupferglanz gebildet, und dieser etwa erst durch weitere Veränderung der chemischen Mischung zu Kupferkies umgewandelt seyn möchte. Mehrere Umstände machen mir dieſs sehr wahrscheinlich.

Ich habe, bei der Vergleichung der äuſseren Beschaffenheit der von Kupferkies bedeckten Fahlerzkrystalle mit der Beschaffenheit unveränderter Fahlerzkrystalle, einer dünnen, mattglänzenden, schwarzen Haut erwähnt, welche nicht gar selten die Fahlerzkörper unter der Kupferkiesdecke zunächst bekleidet, und welche leicht für Fahlerz selbst gehalten werden kann. Allein schon unter dieser zerbrechlichen, freilich eng an die Fahlerzmasse angeschmiegten, Haut ist die Fahlerzfläche rauh und drusig, und die Masse milde und locker. Ist nun diese Rauhheit, diese Mildigkeit und Lockerheit gewiſs schon eine Folge und ein Anzeichen von irgend einer Verschiedenheit dieser Masse von der frischen Fahlerzmasse im Innern der Krystalle, und ist diese Verschiedenheit vermuthlich eine chemische, zu deren Nachweisung man jedoch aus Mangel an Quantität nicht im Stande seyn möchte, so wäre dasselbe noch vielmehr von der bezeichneten schwarzen Haut zu vermuthen, welche offenbar vermittelnd zwischen dem Fahlerze und dem Kupferkiese liegt. Diese ist so zart und hängt dabei noch so fest mit der milden Fahlerzmasse zusammen, daſs auch, abgesehen von der geringen Quantität des Stoffes, an eine sichere Analyse nicht wohl zu denken seyn möchte. Bei Löthrohrversuchen, die, um einen Unterschied von dem Fahlerze aufzusuchen, doch immer nur auf die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Antimongehaltes gerichtet seyn konnten, fand ich einen solchen allerdings sehr merklich. Allein man kann nicht entscheiden, ob nicht die schwarze Haut etwa aus Kupfglanz *gemengt* mit dem in der Auswanderung begriffenen Schwefelantimon bestehe. Ich glaube vermuthen zu dürfen, daſs jedenfalls die schwarze Haut eine Zwischenstufe zwischen Fahlerz und Kupferkies darstellt; ja, dieser Gedanke drängt sich um so mehr auf, als man an derselben mitunter einen gelbmetallischen Schimmer zu bemerken glaubt, als beginne so eben die Umwandlung ihrer Oberfläche zu Kupferkies. Die Vermuthung auf Kupferglanz liegt wohl am nächsten.

Da der Kupferkies der in Rede stehenden Pseudomor

phosen nicht unmittelbar aus Fahlerz gebildet seyn kann, so bestärkte mich in der Vermuthung, daſs Kupferglanz die erste Vermittlungsstufe gewesen sey, der Umstand, daſs wirklich die Umwandlung von Kupferglanz zu Kupferkies in der Natur durch sichere Beispiele erwiesen ist. Blum erwähnt in seinem reichhaltigen Werke Pseudomorphosen von Kupferkies nach Kupferglanzkrystallen, welche Haidinger in Poggendorff's Annalen (Bd. 47, S. 372 und 373) zuerst beschrieben hat. Diese Pseudomorphosen sind höchst interessant und besonders für unsern Fall von Wichtigkeit, indem auch bei diesen die Umwandlung der einen Species in die andere nicht unmittelbar geschehen ist. Es hat sich nämlich hier Kupferkies gebildet aus Buntkupfererz, welches letztere selbst aber eine Pseudomorphose nach Kupferglanzkrystallen darstellt. Die Umwandlung des Kupferglanzes zu Buntkupfererz schreitet von auſsen nach innen vor; zuerst läuft die Oberfläche etwas bunt an; später ist nur noch der Kern der Krystalle Kupferglanz, die übrige Masse Buntkupfererz geworden; endlich ist der ganze Körper umgewandelt. Aber die Umwandlung schreitet in gleichem Sinne noch weiter; es zeigen einige dieser falschen Buntkupfererzgestalten eine äuſsere Schicht von Kupferkies, andere nur noch einen Kern von Buntkupfererz, andere endlich sind völlig zu Kupferkies umgewandelt. Hier liegen also drei Species vor, welche nur quantitativ sich unterscheiden, und welche in stöchiometrischer wie in genetischer Hinsicht eine Reihe bilden. Zum *Kupferglanze*, »$\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$ mit einem geringen Gehalte von Schwefeleisen«, muſs ein gewisses Quantum von Eisen und Schwefel getreten seyn, um *Buntkupfererz*, $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$, und ein noch gröſseres, um aus diesem Kupferkies, $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$, zu bilden. Blum (S. 43) fügt hiezu die Bemerkung, daſs die Umwandlung des (derben) Buntkupfererzes zu Kupferkies, sey jenes aus Kupferglanz hervorgegangen, oder als primitive Bildung zu betrachten, ziemlich häufig vorkommen möchte, und daſs in jener angegebenen Entstehung, so wie in dieser weiteren Veränderung,

etwa der Grund liegen könne, weshalb die Analysen der Buntkupfererze zu so verschiedenen Resultaten führen.

Fehlt uns nun auch noch, da meine obigen Vermuthungen, in Betreff der schwarzen Zwischenhaut der mit Kupferkies bedeckten Fahlerzkrystalle, eben nur Vermuthungen sind, ein Beleg für die Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Fahlerz, so können wir als solchen doch ein ziemlich identisches Beispiel substituiren. Im Fahlerze ist statt $\overset{,}{Cu}$ theilweise $\overset{,}{Ag}$ (Silberglanz) enthalten, und vieler Kupferglanz ist ebenfalls $\left.\begin{matrix}Cu\\ Ag\end{matrix}\right\}$ S (Silberkupferglanz). Nun findet sich wirklich $\overset{,}{Ag}$ pseudomorph nach einem dem Fahlerze höchst ähnlich gemischten Minerale, nämlich nach Rothgüldenerz, $=\overset{,}{Ag}{}^{3}\overset{,,,}{Sb}$. Diese Pseudomorphose hat mit einer Entstehung von Kupferglanz aus Fahlerz die einfachste Analogie.

Es ist nach dem Gesagten also wohl gerechtfertigt, in dem vorliegenden Falle, da die Pseudomorphose von Kupferkies nach Fahlerz allem Anscheine nach eine Umwandlungspseudomorphose ist, und diese Umwandlung keine unmittelbare gewesen seyn kann, zu ahnen, daſs dieselbe durch Kupferglanz und Buntkupfererz vermittelt worden sey. Auch zeigen manche jener »Kupferkiesüberzüge« in solchem Grade das bunte Farbenspiel, welches für das Buntkupfererz charakteristisch ist, obwohl es auch dem Kupferkiese mitunter eigen zu seyn scheint, daſs man wünschen muſs, sich durch eine Analyse von der wahren Natur derselben überzeugen zu können. Vielleicht sind diese Ueberzüge oft wirklich Buntkupfererz, als eine Vermittlungsstufe.

Nun handelt es sich darum, wo möglich anzugeben, auf welchem Wege Kupferglanz in Buntkupfererz und Kupferkies umgewandelt seyn könne. Es sind hauptsächlich zwei Processe möglich, von denen ich denjenigen hier mit dem Verluste des Antimons am meisten im Einklang finde, welchem auch die Beschaffenheit des neugebildeten Kupferkieses bei den Fahlerzen entspricht. Ich glaube keineswegs, daſs man Recht daran thut, in jedem Falle, wo eine pseu-

domorphe Species sich von der ursprünglichen nur durch ein quantitatives Verhältniſs unterscheidet, den Hinzutritt des nöthigen Quantums eines Bestandtheiles anzunehmen. Häufig möchte vielmehr umgekehrt ein Verlust eines Quantums des andern Bestandtheiles stattgefunden haben. — So sind z. B. manche Dolomite sehr wahrscheinlich aus mehr oder weniger Talkerdecarbonat enthaltenden Kalksteinen dadurch entstanden, daſs nicht etwa weitere Quantitäten von Talkerdecarbonat hinzukamen, sondern durch kohlensäurehaltiges Wasser, zumal Regenwasser, vorzüglich wo dieses durch eine Humusdecke eindrang, ein Theil des Kalkerdecarbonates ausgelaugt wurde, und dabei ein anderer Theil desselben mit dem Talkerdecarbonate zu Bitterspath zusammenschoſs, welcher letztere endlich gleichsam als skelettartiger Rückstand übrigblieb. Den als Bicarbonat von den eindringenden Wassern ausgelaugten Kalk findet man zum Theil schon als Tropfstein in den Höhlen und Klüften, besonders aber am Fuſse der Dolomitgebirge als Tuffkalk von den Quellen abgesetzt, wieder. — Aehnlich könnte aus Kupferglanz $\left.\begin{matrix}\overline{Cu}\\(Ag)\\Fe\end{matrix}\right\}S$ ein Theil des Kupfers mit Zurücklassung des Schwefels verschwunden, oder es könnte Schwefelkupfer theilweise verschwunden und aus $\overset{\prime}{Fe}$ durch Verlust eines Quantums von Fe die Bildung von $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ möglich geworden seyn. Irgend ein solcher Gang scheint in unserem Falle allerdings stattgefunden zu haben.

Offenbar ist durch den Verlust des Schwefelantimons, als des negativen näheren Bestandtheiles der Fahlerzmischung, angedeutet, daſs eine Art von Elektrolyse mit dem Fahlerze vorgegangen sey, bei welcher die positiveren Stoffe, Schwefeleisen und Schwefelkupfer, zunächst an dem alten Orte zurückgeblieben sind. Aber auch Eisen und Kupfer bilden einen Gegensatz, und eben so ihre Schwefelverbindungen. Das Eisen ist positiver, das Kupfer negativer. Verschwand vielleicht in derselben Richtung, in welcher

das Schwefe ntimon ausgewandert ist, ein Theil des Schwefelkupfers? — bildete es etwa mit jenem Schwefelantimon und mit Bleiglanz den Bournonit, $= \overset{\prime}{Cu}^{3}\, \overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 2\,\overset{\prime}{Pb}^{3}\, \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, welcher auf dem Rosenhöfer Zuge vorkommen soll? — Einer Auswanderung von Bestandtheilen entspricht die Beschaffenheit der Kupferkiespseudomorphosen nach Fahlerz jedenfalls weit eher, als einer Aufnahme von Eisen und Schwefel, indem die Zwischenräume zwischen den Kupferkieshäuten und den Fahlerzkernen sich bei ersterer Annahme gar wohl erklären. Ich stelle obige Vermuthung nur eben als solche hin. Immer bleibt noch räthselhaft, wodurch die Umwandluug des im Fahlerze und Kupferglanze enthaltenen $\overset{\prime}{Fe}$ in das $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ des Buntkupfererzes und Kupferkieses mag geschehen seyn. Ich will nicht versuchen zu viel zu erklären, zumal da die Schwefelverbindungen des Eisens im Mineralreiche bislang noch nicht genügend durch die Analysen festgestellt sind.

Gegen die Vermuthung, daſs der Kupferkies, welcher die Fahlerze bekleidet, aus Buntkupfererz, dieses wieder aus Kupferglanz entstanden sey, kann keineswegs eingewandt werden, daſs jene Zwischenstufen an Fahlerzen noch nicht nachgewiesen sind. Die Umwandlung scheint zwar bei vielen Pseudomorphosen jede einzelne Stufe an der ganzen Masse eines Minerals zu vollenden, bevor ein neuer Schritt beginnt; allein bei andern folgt der einen Umwandlungsstufe eine neue bereits von Atom zu Atom, so daſs nur die Endstufe allein sich deutlich manifestirt. Ich habe hier zwischen Fahlerz und Kupferkies die Kupferglanz- und Buntkupfererzstufe theoretisch eingeschaltet, wie ich in der Einleitung zwischen Fahlerz und Malachit die Schwefelkupfer- (Schwefeleisen-) Stufe glaubte einschalten zu müssen, die nun durch die Pseudomorphosen von Kupferkies nach Fahlerz in der Natur wirklich nachgewiesen ist. Auch ein scheinbar summarischer Austausch muſs, wenn die elektro-chemische Theorie und das Binaritätsgesetz haltbar sind, stets durch einen gesetzmäſsigen Proceſs geschehen seyn

Eine groſse Mannigfaltigkeit von Ausführungen dieses Processes kann jene Gesetzmäſsigkeit nur scheinbar verschwinden lassen. Ob durch einen katogenen Vorgang Schwefelantimon von Schwefelkupfer sich trennte, endlich gediegenes Kupfer zurückblieb, und Anogen wieder in Kupferoxyd und endlich in Malachitumgewandelt wurde, oder ob die Anogenie schon bei der Schwefelkupferstufe begann, und, während Schwefel als Schwefelsäure zu einer andern Basis überging, Kupfer oxydirte, und sodann Kohlensäure und Wasser aufnahm — allemal herrscht über Lösungen und Verbindungen dasselbe Gesetz.

In diesem Sinne behauptete ich in der Einleitung, bei der Betrachtung der Pseudomorphosen von Kupferpecherz, Kupferlasur und Malachit nach Fahlerz, daſs Malachit und Kupferlasur, sey es in ihrer ganzen Masse, sey es von Atom zu Atom, die Kupferpecherzstufe müssen durchlaufen haben, daſs Kupferpecherz eben so nicht unmittelbar aus dem Fahlerze hervorgegangen seyn könne, sondern zuvor die Stufe des Schwefelkupfer-Schwefeleisens durchlaufen haben müsse. Solcher Zwischenstufen zwischen Kupferpecherz und Fahlerz haben wir nun im Obigen drei aufeinanderfolgende kennen gelernt, Kupferglanz, Buntkupfererz und Kupferkies.

Jetzt läſst diese Reihe vom Fahlerze bis zum Malachite nur noch zwei Glieder vermissen, um auf's Vollständigste der Ausdruck einer Reihe von chemischen Processen zu seyn, nämlich zwischen dem Kupferkiese und dem Kupferpecherze (als $\dot{C}u$, $\dddot{\bar{F}e}^2 \dot{\bar{H}}$ angenommen). Denn zwischen beiden liegt jedenfalls der Moment, in welchem die Verbindung von Schwefel und Kupfer sich löste, und dann Kupfer sich mit Sauerstoff verband (um zunächst vom Kupfer allein zu reden), also die Stufe des freien Cu. Bei der Aufnahme von Sauerstoff bildete sich aber aus dem Kupfer zuerst, wie gewisse Kupferpecherze es veranschaulichen, $\dot{\bar{C}}u$ (Rothkupfererz), und dann erst $\dot{C}u$, welches in den angedeuteten Kupferpecherzen von ersterem begleitet ist. Manche

Kupferpecherzanalysen haben Kupferoxydul, andere Kupferoxyd ergeben [1]).

Gediegenes Kupfer findet sich nicht selten auf Lagerstätten von Schwefelkupfererzen, wo sehr vieles dafür spricht, daſs dasselbe aus Schwefelkupfer entstanden sey. Ebenso findet es sich insbesondere auch auf den Kupfererzlagerstätten der Zechsteinformation, im Kupferschiefer und Zechsteine, welche so häufig zugleich Fahlerze führen, und unter andern auch zu Biber, Kamsdorf u. a. O., an welchen die verschiedenen Umwandlungsstufen, vorzüglich die Pseudomorphosen von Kupferlasur und Malachit nach Fahlerz, sich finden. Und das Rothkupfererz, $\dot{Cu}$, begleitet diese alle ebenfalls in ähnlicher Weise. Fehlen uns daher für die Umwandlungsreihe der Fahlerze Belege zu diesen Umwandlungsstufen, so findet die theoretische Betrachtung doch Anhaltspunkte und Analogien genug. Man möchte die Auffindung von Pseudomorphosen aller jener Zwischenstufen vorhersagen, und auffordern, dieselben aufzusuchen. Denn es braucht nur an einem Orte der katogene Proceſs erst eben im Beginnen überrascht zu werden, um Kupferglanz, so wie Buntkupfererz pseudomorph nach Fahlerz zu finden, und wo derselbe Proceſs beharrlich genug fortgedauert hat, müſste Kupfer sich finden in den Gestalten des Fahlerzes.

Es lassen sich die überzugartigen Pseudomorphosen von Kupferkies nach Fahlerz auch noch in der Natur selbst, abgesehen von obiger theoretischen Verbindung, mit Kupferlasur und Malachit in Verbindung bringen, indem nämlich die Kupferkieshaut selbst mitunter bereits diese Umwandlung erlitten hat. Leonhard a. a. O. fügt zu den Worten, daſs die Fahlerzkrystalle oft durchaus bekleidet seyen mit einem Ueberzuge von Kupferkies, hinzu »seltner von Kupferlasur«. Zu diesem Vorkommen gehört eben dasjenige, welches Haidinger, und nach ihm Blum, als Pseudomorphose von Kupferlasur nach Fahlerz beschrieben haben. Haidinger sagt (s. Blum, Nachtrag, S. 121), man be-

1) Noch andere Kupferoxydhydrat.

bemerke eine krystallinische Haut von Kupferlasur, genau die Oberfläche, gewissermaſsen das Gehäuse von Fahlerzdodecaëdern bildend, im Tyroler Dolomite von Kogel bei Brixlegg. Ob hier die Kupferlasurhaut aus einer Kupferkieshaut, oder unmittelbarer, etwa nur durch Kupferglanz vermittelt, aus Fahlerz hervorgegangen sey, bleibt natürlich, wo kein Zusammenvorkommen entscheidet, dahingestellt. Allein wahrscheinlicher ist die Vermittlung durch Kupferkies auf dem Rosenhöfer Zuge, wo in seltenen Fällen gleichfalls Kupferlasur vorkommt. Die Umwandlung von derben Fahlerzmassen zu Kupferlasur ist, nach Blum, ziemlich häufig; dieselbe findet sich aber auch, nach demselben Autor, bei Fahlerzkrystalldrusen, bei denen aber, wie nicht zu verwundern, die Formen des Fahlerzes nur sehr undeutlich erhalten geblieben sind. — Es ist ferner eine gar häufige Erscheinung, daſs die Kupferkieshaut der Fahlerze mit Malachit bedeckt oder auch völlig in Malachit umgewandelt ist, sey es auf Krystallen oder auf derben Massen. — Steht nun zwar Malachit zur Kupferlasur in einem elektronegativeren Gegensatze, und finden sich allerdings gleich anogene Pseudomorphosen von Malachit nach Kuperlasur, so wird doch die Bildung des Malachites aus dem Kupferpecherze auch unmittelbar erfolgen können, und eben so wenig die Vermittlung der Kupferlasurstufe in jedem Falle nothwendig zu vermuthen seyn, als zwischen der Stufe des freien Metalles und der Kupferglanzstufe erst die bloſs quantitativ verschiedenen Bildungen von Buntkupfererz und Kupferkies stattgefunden haben müssen.

Ich habe weiter oben die relative Zunahme des Schwefeleisens in der äuſseren Masse der Fahlerze, welche bei der Bildung des Kupferkieses nothwendig stattgefunden haben muſs, durch eine Auswanderung des Kupfers von der Oberfläche der Krystalle zu erklären gesucht. Für diese Ansicht bieten die Kupferlasur- und Malachitpseudomorphosen nach Fahlerzformen noch einen weiteren Anhaltspunkt dar. Es sind nämlich diese von einer Lage von Brauneisenocher bedeckt, dessen Bildung sicher durch Umwand-

lung des im Fahlerze enthaltenen Schwefeleisens erklärt werden muſs. Bei Pseudomorphosen von Kupferlasur findet sich Brauneisenocher auf der Oberfläche angesammelt, bei solchen, welche aus derbem Malachite bestehen, ist der Brauneisenocher auſserdem fein in der ganzen Masse des Malachites vertheilt. Am Vollkommensten ist die Ausscheidung des Brauneisenochers bei Pseudomorphosen von Malachit nach Kupferlasur. Das Eisen, als positiver im Gegensatz zum Kupfer, ist in seinen Fortschritten in negativer Richtung rascher. Es nimmt auſser Sauerstoff schon Wasser auf, während das Kupfer erst Sauerstoff allein aufnimmt; so liegt es im Kupferpecherze vor. Auch muſs in dieser Beziehung wohl noch der Bemerkung Leonhard's gedacht werden, daſs die Fahlerzkrystalle sich durch Einwirkung der Atmosphärilien mit einem *rostartigen* Anfluge überdecken. Alles das erklärt sich ganz wohl durch den Umstand, daſs das Schwefeleisen einen elektro-positiveren Gegensatz zum Schwefelkupfer bildet.

Fasse ich jetzt alle betrachteten Umwandlungsstufen, welche die einzelnen Momente eines chemischen Processes der Umwandlung von Fahlerz zu Kupferkies gleichsam documentiren, als ob auf jeder Stufe einmal hemmend in denselben eingegriffen wäre, um eine Belegprobe zu erhalten, schlieſslich noch einmal zusammen, so stellt sich folgende Reihe heraus:

I. Fahlerzstufe.

II. Schwefelmetallstufe.

Schwefelantimon ist verloren gegangen.

a) *Kupferglanz*. Schwefelantimon allein ist verloren gegangen.

Beleg (in Ermanglung von Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Fahlerz): Silberglanz nach Rothgüldenerz.

b) *Buntkupfererz*. Auſser dem Verluste des Schwefelantimons ist auch noch durch die Abnahme des negativen Kupfers im Verhältnisse zum positiveren Eisen

ein weiterer katogener (reducirender) Fortschritt geschehen.

Belege: Pseudomorphosen von Buntkupfererz nach Kupferglanz (vielleicht auch Buntkupfererz nach Fahlerz).

c) *Kupferkies*. Noch weiterer katogener Fortschritt durch Abnahme des Kupfers gegen das Eisen. Weiter fortgesetzt gedacht, würde dieser Fortschritt zur Bildung von Schwefelkies führen.

Belege: Pseudomorphosen von Kupferkies nach Pseudomorphosen von Buntkupfererz nach Kupferglanz; Pseudomorphosen von *Kupferkies nach Fahlerz*.

III. Metallstufe.

Der Schwefel geht andere Verbindungen ein, und die Verbindung desselben mit Kupfer und Eisen ist folglich aufgehoben. Schluſs des katogenen Fortschrittes:
Kupfer (Eisen).

IV. Metalloxydulstufe.

Beginn des anogenen Processes. Das Kupfer verbindet sich anogen mit der kleinsten Menge von Sauerstoff zu Kupferoxydul; es bildet als solches das Rothkupfererz, und ist in manchen Kupferpecherzen enthalten.

V. Metalloxydstufe.

Das Kupferoxydul ist durch Aufnahme von Sauerstoff nunmehr zu Oxyd geworden; so ist es hauptsächlich im Kupferpecherze enthalten. (Das Eisen ist bereits Oxydhydrat, mitunter das Kupfer gleichfalls.)

Belege: Pseudomorphosen von Kupferpecherz nach Kupferkies; Pseudomorphosen von *Kupferpecherz nach Fahlerz*.

VI. Metallcarbonat und Hydratstufe.

Durch Aufnahme von Kohlensäure, und mehr oder weniger Wasser schreitet der anogene Proceſs weiter fort.

a) *Kupferlasur.* Belege: Pseudomorphosen von Kupferlasur nach Kupferpecherz; von Kuperlasur nach Rothkupfererz; von Kupferlasur nach Kupfer; von Kupferlasur nach Kupferkies, Buntkupferglanz und Kupfererz; von *Kupferlasur nach Fahlerz.*

b) *Kupfermalachit.* Enthält mehr Kupferoxydhydrat im Verhältnisse zum Kupferoxydcarbonate, und ist daher analog der anogenen Bildung von Brauneisenstein nach Eisenspath. Belege: Pseudomorphosen von Malachit nach Kupferlasur; von Malachit nach Kupferpecherz; von Malachit nach Rothkupfererz; von Malachit nach Kupfer; von Malachit nach Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz; von *Malachit nach Fahlerz.*

Anmerkung 1. Einige von den angeführten Pseudomorphosen sind bislang nur an derben Mineralien, nicht an Krystallen aufgefunden. *Sapienti sat.*

Anmerkung 2. Daſs wir mitunter und nicht gar selten an der Oberfläche eines Krystalles die ganze Umwandlung vollendet finden, während der groſse Theil seiner inneren Masse noch unverändert (oder wenigstens unmerklich verändert) ist, kann weit eher erklärt werden, als das Beisammenvorkommen völlig umgewandelter und völlig verschont gebliebener Krystalle in einer gemeinsamen Druse und unter den scheinbar gleichartigsten Verhältnissen. Einestheils findet zwischen der Oberfläche und dem Innern eines Krystalls stets ein Gegensatz statt; anderntheils ist eine als Rinde neugebildete Species ganz selbstständig und weitere Umwandlungen für sich zu erleiden fähig, während sie einen Schutz für die innere Masse bildet.

Folgendes Schema möge die ganze Reihe der Umwandlungsstufen, welche den chemischen Proceſs der Umwandlung von Fahlerz in Malachit darstellen, versinnlichen und zugleich die Elektricitätsverhältnisse derselben vor Augen führen.

Digitized by Google

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Fahlerz	*Schwefelmetalle*	*Metalle*	*Rothkupfererz*	*Kupferpecherz*	*Carbonate und Hydrate*
$\overset{\prime}{Fe}{}^4(\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As}) + 2\overset{\prime}{Cu}{}^4(\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As})$	Cu, Fe, S	Cu, Fe	$\dot{Cu}$	$\dot{Cu} + \dddot{Fe}{}^2\dot{H}^3$	$\dot{Cu}$, $\ddot{C}$, $\dddot{Fe}$, $\dot{H}$.

II. a.	*Kupferglanz*	$\overset{\prime}{Cu}$
II. b.	*Buntkupfererz*	$\overset{\prime}{Cu}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$
II. c.	*Kupferkies*	$\overset{\prime}{Cu}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$
VI. a.	*Kupferlasur*	$2\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ nebst Brauneisenoch. $\dddot{Fe}{}^2\dot{H}^3$
VI. b.	*Kupfermalachit*	$\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ nebst Brauneisenoch. $\dddot{Fe}{}^2\dot{H}^3$

Um nun zurückzukommen auf das in der Einleitung berührte Verhältniſs dieser Pseudomorphosen zum Binaritätsgesetze, darf wohl als ein Resultat dieser Zusammenstellung ausgesprochen werden, daſs die ganze Reihe der betrachteten Umwandlungsstufen, welche zwischen dem Fahlerze und dem Kupfermalachite liegen, vollkommen jenem Gesetze entspricht. Wir sehen keineswegs ein regelloses, summarisches Verschwinden von Bestandtheilen, und wir schlieſsen daraus, daſs die umwandelnden Agentien nicht alle verschiedenartigen Bestandtheile ohne Wahl gleichmäſsig berührten, und daſs folglich nicht alle jene Bestandtheile in gleicher Nähe mit einander verbunden seyn können. Wir sehen nicht zuerst den Schwefel verschwinden und ein Kupfer- (Eisen-) Antimonid zurückbleiben, sondern es verschwindet Schwefelantimon und es bleibt Schwefelkupfer (Schwefeleisen), und wir schlieſsen daraus, daſs die entfernteren Bestandtheile auch im Fahlerze auf solche Weise zu näheren Bestandtheilen verbunden waren. Wir finden aber auch Schwefeleisen und Schwefelkupfer in einem entschiedenen Gegensatze, und dieſs redet gar sehr der Annahme das Wort, daſs im Fahlerze Schwefeleisen-Schwefelantimon verbunden sey mit Schwefelkupfer-Schwefelantimon, wie dieſs die Formel von H. Rose so schön ausdrückt:

$$\text{Fahlerz} = \left\{\begin{matrix} \acute{\text{Fe}}^4 \\ \acute{\text{Zn}}^4 \\ \acute{\text{Hg}}^4 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\text{Sb}} \\ \overset{\prime\prime\prime}{\text{As}} \end{matrix}\right\} + 2 \left\{\begin{matrix} \acute{\text{Cu}}^4 \\ \acute{\text{Ag}}^4 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\text{Sb}} \\ \overset{\prime\prime\prime}{\text{As}} \end{matrix}\right\}.$$

Schlieſslich kehre ich zurück zu den Rosenhöfer Gangstufen. Das Quergestein (Gebirgsgestein), in welchem der Gang aufsetzt, ist eine feinkörnige Grauwacke, welche von vielen Absonderungsklüften durchsetzt wird. Die Gänge sind solche Klüfte von bedeutender Ausdehnung, und dieselben Mineralstoffe, welche die Gänge erfüllen, werden auch auf schmalen Trümmern getroffen, die nicht selten mit

einer gröſseren Gangkluft in Verbindung stehen. Die Wände der Gangkluft sind bekleidet mit gelbem Eisenspathe (Spatheisenstein), der die Hauptgangart bildet. Weniger allgemein ist der Eisenbraunspath, welcher übrigens ganz die Verhältnisse des Eisenspathes theilt und im Folgenden nicht besonders berücksichtigt werden soll. Der Eisenspath ist durchaus krystallinisch und an seiner Oberfläche mit sattelförmig gebogenen Rhomboëderspitzen bedrust, dabei oft zu Halbkugeln, oder, wie der Bergmann es nennt, knospenförmig gruppirt. Er überzieht die Grauwackenwände oft nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll dick, oft aber ist er bedeutend angehäuft. Nicht selten ist Quarz mit dem Eisenspathe verwachsen und einzelne Bergkrystalle liegen in den Eisenspathdrusen. Ferner ist der Eisenspath durchstäubt von sehr kleinen Krystallchen von Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende und Fahlerz, besonders dem ersteren und dem letzteren. Der Bleiglanz ist von diesen das hauptsächlichste Erz, und nicht selten in groſsen Massen mit dem Eisenspathe verwachsen. Kupferkies und Schwefeleisen stehen sehr zurück, und kommen eigentlich immer nur schweifenweise, als Anflug, als krystallinischer Ueberzug der Fahlerze, oder in krystallinischen Häufchen wie auf die übrigen Mineralien aufgestreut vor. Die Fahlerze, Bleiglanz- und Zinkblendekrystalle ragen groſsentheils halbfrei aus dem Eisenspathe hervor oder liegen auf demselben. Allein alle bisher genannten Mineralien, auſser dem Kupferkiese (und Schwefelkiese?), sind so mit einander verbunden, daſs man ihre Bildung nur durch gleichzeitige Ausscheidung aus einer gemeinsamen Masse ansehen kann. Es liegt nach allen Verhältnissen nahe hiebei an einen Quellabsatz zu denken, welcher an den Wänden der Gangspalte sich anlegte. Alle jene Stoffe mögen leicht in einem Mineralwasser vorhanden gewesen, und wohl aus der Grauwacke selber, welche ein höchst gemengtes Gestein ist, ausgelaugt worden seyn. Man würde auch den Kupferkies zu diesen Mineralien unbedingt stellen müssen, wenn nicht derselbe groſsentheils jüngerer Entstehung und zumal durch Umwand-

lung des Fahlerzes gebildet wäre. — Jünger als die bisher genannten Mineralien ist ebenfalls entschieden der Schwerspath, welcher stets auf dem Eisenspathe liegt und eben so häufig Fahlerz, Bleiglanz und Zinkblende bedeckt. Interessant ist sein Vorkommen in der sogenannten Hahnenkammgruppirung auf dem knospenförmigen Eisenspathe.

Nachdem alle diese Mineralspecies auf dem Gange bereits gebildet und von einander geschieden waren, mufs nun der Gang in veränderte Verhältnisse gekommen seyn, unter welchen die katogene Umwandlung der Fahlerze, die Bildung der Kupferkiesdecke aus denselben, vor sich ging. Vielleicht irren wir nicht sehr, wenn wir die Ursache desselben in der geognostischen Tieferstellung des Ganggebirges suchen, und der damit verbundenen Temperaturerhöhung (keineswegs durch unterirdisches Feuer, sondern einfach durch den vermehrten Druck) einen wesentlichen Antheil an der Elektrolyse der Fahlerze zuschreiben. Dafs der Gang vor diesem Processe Bewegungen unterworfen gewesen ist, beweist der Umstand, dafs man manche Krystalle durchbrochen und später durch neue Stoffe wieder unregelmäfsig verbunden, und dafs man Fahlerz- und Eisenspathmassen zerklüftet, und diese Kluftflächen, so weit sie aus Fahlerz bestehen, mit Kupferkies überzogen findet.

In diesen Verhältnissen ist jedoch der Gang auch nicht geblieben, sondern er ist in neue Verhältnisse eingetreten, welche anogenen Processen günstig waren, da unter diesen die Fahlerze und Kupferkiese grofsentheils in Kupferlasur oder noch weit häufiger in Malachit umgewandelt werden konnten. Unter diesen Verhältnissen sind auch endlich die ganzen, so veränderten Gangstufen, mit neugebildeten Bitterspathrhomboëderchen und einzelnen sehr kleinen, klaren Schwerspathkrystallen übersäet worden. Diese letzteren beiden Mineralien sind nie mit einem anderen Minerale besetzt, selber aber über alle anderen verstreuet und somit sicher zuletzt gebildet, wahrscheinlich zugleich mit Kupferlasur und Malachit. Zu dieser Periode gehört auch noch die Umwandlung des Eisenspathes in Brauneisenstein,

welche sich sehr gewöhnlich findet. Den Bitterspath als krystallinischen Anschuſs aus einsickerndem Wasser zu betrachten, scheint der Beschaffenheit der Stufen zu entsprechen. Der anogene Proceſs dauert gegenwärtig auf den Gängen noch fort, und wir denken an die Erhebung des Gebirges zu seiner jetzigen Stellung als Ursache desselben.

Mögen diese wenigen Andeutungen genügen: ich scheue mich zu viel zu erklären; dieses Feld der Wissenschaft ist noch zu wenig betreten. Vielleicht war ich schon zu freimüthig in der Darlegung meiner Ideen. Ein recht gründliches Studium der Gänge des Harzgebirges würde in hohem Grade geeignet seyn, wissenschaftliche Fortschritte im Gebiete der noch so unbekannten Physiologie des Mineralreiches zu begünstigen, und es wäre sehr zu wünschen, daſs diese Gunst nicht ferner von so Wenigen anerkannt wird, denen ihre Stellung die Benutzung derselben zunächst zur gerechten Anforderung machen sollte. Allein dieser Wunsch wird sicher unerfüllt bleiben, so lange am Harze Jurisprudenz, mit Nepotismus verbrüdert, die gründliche Mineralogie verkümmert und sich mit eitlem Dilettantismus ausstaffirt.

IV. *Ueber das Meteoreisen von Seeläsgen bei Schwiebus; von W. G. Schneider,*

Dr. philos. in Breslau.

In dem 73. Bande dieser Annalen, No. 2, S. 330 bis 336, sind zwar schon einige vorläufige Notizen über die Auffindung eines Meteoreisens bei Seeläsgen von den HH. Prof. Göppert und Glocker mitgetheilt worden, zu deren Berichtigung und Vervollständigung ich jedoch noch Einiges nach Mittheilungen des Hrn. Hartig beizufügen habe.

Ein Bauer von Seeläsgen lieſs vor mehreren Jahren auf einer dicht am Nieschlitzer See gelegenen feuchten Wiese einen Graben zur Ableitung der Feuchtigkeit nach dem See

hin aufwerfen, und fand bei dieser Gelegenheit eine Eisenmasse zwischen Geschieben von Urgebirgssteinen in einer Tiefe von etwa 6 bis 7 Ellen; der Bauer verkaufte dieselbe an den Schmied und Eisenhändler Jähnsch in Züllichau, wo sie dann von Hrn. Hartig vorgefunden wurde.

Nachrichten über die Erscheinung und das Niederfallen dieser Meteormasse scheinen nicht vorhanden zu seyn, indem dieses Meteor wahrscheinlich des Nachts, und wenn es nicht zersprungen, auch ohne groſses Geräusch herabgekommen ist.

Die Eisenmasse, im Gewicht von 218 Pfund, ist mit einer stellenweise papierdünnen, meist aber $\frac{1}{4}$ bis sogar $\frac{3}{4}$ Par. Linien dicken Rinde von schwarzbraunem Eisenoxyd überzogen, woraus zu schlieſsen, daſs dieselbe ein Paar Jahrhunderte in der Erde gelegen haben mag. Ihre Gestalt [1]) ist, wie die Figur auf Tafel I zeigt, eine unregelmäſsige, aus dem kugelförmigen in's eiförmige übergehende, mit stumpfer Spitze und breiter Basis; von der Spitze geht nach hinten zu eine Fläche fast senkrecht nach der Basis herab; zwei gegenüberliegende Seitenflächen sind breit und etwas zusammengedrückt, wodurch oben zwei stumpfe Kanten entstehen, welche eine schmälere, von der Spitze aus schräg, dann fast senkrecht und gewölbt nach der Basis zugehende Fläche einschlieſsen.

Die Höhe der Masse betrug 1 Fuſs $2\frac{1}{4}$ Zoll Par. M.; der kleinere Durchmesser der Basis 10 Zoll 8 Linien, der gröſsere 1 Fuſs $\frac{3}{4}$ Zoll; der gröſste Umfang der Masse 3 Fuſs 3 Zoll und 10 Linien. Flache und tiefe Gruben von verschiedener Gröſse, mitunter sehr weit und tief, wechseln mit zuweilen sehr stark hervortretenden Buckeln auf der Oberfläche der Masse, nur die Basis und die von der Spitze schräg verlaufende Fläche haben die wenigsten und seichtesten Aushöhlungen. — Aus der ziemlich abgerundeten Gestalt der Masse läſst sich wohl mit einiger Sicherheit

1) Die Beschreibung und eben so die Zeichnung ist nach einem genauen Gypsmodell, welches ich vor der Zertheilung der Eisenmasse anfertigen lieſs, entworfen.

schlieſsen, daſs sie bei ihrem Niederfalle aus der Atmosphäre nicht zersprungen, sondern in ihrer Integrität herabgekommen sey.

Das Innere der Meteormasse ist dichtes gediegenes Eisen von lichtstahlgrauer Farbe mit gelblichem Schimmer; feine zickzackförmige Sprünge, welche besonders auf polirten Flächen deutlich hervortreten, durchziehen die ganze Masse des Eisens nach allen Richtungen, und sondern, sich unter einander verbindend, gleichsam Zellen ab. Das Eisen ist an sich weich, läſst sich aber wegen dieses Umstandes und wegen der vielen Einmengungen schwierig zersägen. Schwefelkies ist in auſserordentlicher Menge und auf mannigfaltige Weise in der Eisenmasse eingesprengt, bald in kleinen Parthien hier und da zerstreut, bald als ungleichbreite geschlängelte, meist unter einander zusammenhängende Adern die ganze Masse durchziehend, bald als isolirte Kerne von sehr verschiedener Gröſse auftretend; letztere sind entweder von unregelmäſsiger oder kugliger Gestalt, und haben nur 1 bis $2\frac{1}{2}$ Lin. Durchmesser, oder sie sind lang, cylindrisch, von 4 bis $6\frac{1}{2}$ Linien, sogar von 8 Linien Durchmesser, und von 1 bis selbst $3\frac{1}{2}$ Zoll Länge; an einem Exemplar fand sich ein ausnahmsweise groſser Kern, von der Rinde aus nach dem Innern, zunächst der Rinde von $10\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser, welcher sich alsbald bis zu 1 Zoll $7\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser erweiterte, und dann wieder bis zu 1 Zoll 2 Linien Durchmesser sich verengerte und eine Länge von 2 Zoll 8 Linien hatte. Der Schwefelkies hat verschiedene Färbung und Dichtigkeit; meist ist er graulichbraun, zuweilen in's Speisgelbe geneigt, seltener tombackbraun oder bläulich angelaufen, von schwach halbmetallischem Glanze; die meist kleinen Parthien von letzterer Färbung sind dichter und nehmen etwas Politur an, während die Kerne von ersterer Färbung mehr körnig sind und keine Politur annehmen. Das Strichpulver ist graulichschwarz; die Spaltbarkeit octaëdrisch.

Dieser leicht zerreibliche Schwefelkies weicht von den in dem Braunauer Meteoreisen (und eben so von den in

dem Eisen von Sevier-County, St. Tenessee) enthaltenen Einschlüssen wesentlich durch sein Verhalten gegen die Chlorwasserstoffsäure ab, welche nur bei starker andauernder Erhitzung darauf einzuwirken, und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas denselben aufzulösen vermag.

Der Bruch des Seeläsgener Meteoreisens ist feinkörnig, nach den Structurflächen, deren jedoch nur eine hervorzutreten pflegt, ausgezeichnet groſsblättrig und von fast zinnweiſser Farbe; nur in einem einzelnen Falle glückte es (die einzige Type befindet sich in meiner Sammlung) zwei rechtwinklig sich schneidende prachtvolle Spaltungsflächen, welche einen scharfkantigen säulenförmig verlängerten Würfel darstellen, zufällig bei Abtrennung eines Abschnittes von der Masse zu gewinnen. Leider läſst sich wegen der zahlreichen feinen Sprünge und Adern von Schwefelkies nicht immer ein guter Bruch darstellen; vielmehr zerklüftet das Eisen häufig bei gewaltsamer Trennung nach jenen Sprüngen, und zeigt sich auf den Zerklüftungsflächen von schlakkenartigem und zackigem Ansehen mit einem erdigen Ueberzug von schwarzbrauner Färbung; die zackenförmige Bildung, welche an die ästigen Zacken des Pallas'schen Meteoreisens erinnert, und mitunter sich blechartigen Gestalten nähert, zeigt sich vorzüglich häufig und in gröſserer Ausdehnung zunächst der Rinde, und zwar vorzüglich dort, wo an der Oberfläche die gröſsten und tiefsten Gruben sich befinden. Zahlreiche Parthien, namentlich vollkommene Kugeln von graulichbraunem Schwefelkies befinden sich zwischen den Höhlungen der Zacken und schlackenähnlichen Parthien, deren Entstehung wahrscheinlich der theilweise erfolgten Zersetzung desselben durch von auſsen eingedrungene Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Die Structurflächen zeigen sich bei gewaltsamer Trennung dieser zackigen Bildungen von ganz besonderer Gröſse und Schönheit, jedoch nur nach einer Richtung.

Platten dieses Meteoreisens, behufs der Aetzung fein polirt, werden von verdünnter Salpetersäure sehr schnell und stark angegriffen; es bilden sich aber keine Wid-

mannstätt'schen Figuren, sondern nur körnige Hervorragungen, welche von einzelnen sehr kurzen, feinen, meist nach derselben Richtung gehenden Linien unterbrochen werden; die feinen Sprünge bilden sich zu tieferen Furchen, welche die Fläche in geschlängelten Linien durchziehen und unregelmäſsige Zellen bezeichnen. Eine blau angelaufene Platte zeigt gleichfalls keine Figuren; die blaue Färbung tritt nicht gleichmäſsig, sondern bald intensiv, bald verwischt, zuweilen nur in einzelnen kleinen Flecken auf; hier und da zeigen sich auch einige kleine rothe Flecken; die Adern, welche die Fläche durchziehen, sind in einiger Ausdehnung bräunlichgelb eingefaſst, welche Färbung sich allmälig in die blaue verwäscht.

Hr. Prof. Dr. Duflos hat die Güte gehabt, eine chemische Untersuchung des Seeläsgener Meteoreisens vorzunehmen, welche an meine Beschreibung des Aeuſsern und Innern dieser Eisenmasse sich anschlieſsend hier mitgetheilt wird.

V. *Chemische Zerlegung der Meteoreisenmasse von Seeläsgen; von A. Duflos.*

Das spec. Gew. dieser Masse beträgt 7,63 und 7,71.

26,96 Grm. in einem einzigen Stück wurden in einer mit einem Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und bis zum vollständigen Zerfallen des Stücks gelinde erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde in eine zweite Kochflasche mit flachem Boden, worin sich etwas gesättigtes Bromwasser befand, geleitet. Dieses hatte zur Absicht, das sich etwa entwickelnde Arsenwasserstoffgas zu zersetzen und in Arsensäure überzuführen. Nach vollendeter Lösung konnte jedoch in dieser Flüssigkeit nicht die geringste Spur Arsen nachgewiesen werden.

Die gewonnene Metalllösung wurde von den ungelöst gebliebenen metallisch-glänzenden Flittern durch Filtriren getrennt, das Filter selbst nach vollständigem Ausſüſsen getrocknet und gewogen. Es zeigte eine Gewichtszunahme von 0,22 Grm. =0,834 Proc. Dieser Rückstand enthielt, auſser den genannten metallisch-glänzenden Flittern, noch geringe Spuren von Schwefel, Kieselsäure und Kohle (Graphit) eingemengt.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und lose bedeckt durch 24 Stunden hingestellt. Nach dieser Zeit hatte sich ein schmutzig-weiſser Absatz gebildet. Die Flüssigkeit wurde davon abfiltrirt, der Absatz selbst in einem Filtrum gesammelt und mit ausgekochtem Wasser wohl ausgesüſst. Das Filter wurde hierauf mit einer erwärmten verdünnten Lösung von frisch bereitetem Kalium-Sulfhydrat wiederholt übergossen, und darauf mit Schwefelwasserstoffwasser von Neuem ausgesüſst. Das alkalische Filtrat erlitt beim Uebersättigen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine rein weiſse Trübung, und ein ähnlicher Niederschlag lagerte sich allmälig ab, welcher nur aus Schwefel bestand. Es war somit auch hier kein Arsen und eben so auch kein Zinn nachzuweisen. Das Filter, worin nach dem Ausſüſsen mit Kalium-Sulfhydrat und Schwefelwasserstoffwasser eine geringe Menge eines schwarzen Körpers zurückgeblieben war, wurde auf einer Thonplatte ausgebreitet in der Wärme getrocknet, darauf in einem Porcellanschälchen verbrannt. Der Rückstand wurde mit ein wenig sehr stark verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure übergossen, abermals eingetrocknet und dann mit Salmiakgeist ausgezogen, wodurch eine schönblaue Flüssigkeit sich bildete. Diese wurde filtrirt, das Filtrat in einem Porcellanpfännchen eingetrocknet, der Rückstand sodann mit sehr verdünnter Kalilösung gekocht, wodurch ein schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd entstand, welcher in einem gewogenen Filter gesammelt und anhaltend ausgesüſst wurde. Das Filter sammt Inhalt wurde zuletzt über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0,035 Grm. =0,028 Grm. metallischen Kupfers =0,104 Proc.

Die vom Kupfer befreite Flüssigkeit wurde nun behufs der Ueberführung des Eisenchlorürs in Chlorid concentrirt, darauf Chlorwasserstoffsäure und in kleinen Portionen chlorsaures Kali zugefügt. Darauf wurde die Lösung bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Es blieb Kieselsäure ungelöst zurück, welche nach vollständigem Aussüfsen und Trocknen 0,650 Grm. wog. Diese entsprechen 0,312 Grm. oder 1,157 Proc. Kiesel.

Aus der Eisenchloridlösung wurde mittelst kohlensauren Baryts das Eisen niedergeschlagen. Der aus Eisenoxydhydrat und dem überschüssig angewandten kohlensauren Baryt bestehende Niederschlag wurde nach vollständigem Aussüfsen von Neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst, zuerst mittelst Schwefelsäure der Baryt und darauf aus dem zehnten Theil von dieser Lösung durch Eingiefsen in erhitzten überschüssigen Salmiakgeist das Eisenoxyd ausgefällt. Nach dem Trocknen und Wägen betrug es 3,45 Grm., also für das Ganze 34,5 Grm. =24,16 oder 90 Proc. Eisen.

Die durch das Aussüfswasser stark verdünnte eisenfreie Lösung wurde behufs der Abscheidung des Kobalts mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, Bromwasser bis zur deutlich gelben Färbung, und einige Zeit darauf kohlensaurer Baryt in einigem Ueberschufs zugefügt. Das Ganze blieb unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehen. Das Abgelagerte wurde endlich in einem Filter gesammelt, und nach vollständigem Aussüfsen aus dem mittelst des Glasstabes durchbohrten Filter in ein Becherglas gespült, darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mittelst Schwefelsäure der Baryt ausgefällt. Die barytfreie Lösung wurde verdunstet, um einen grofsen Theil der freien Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser verdünnt und Aetzammoniak in Ueberschufs zugefügt, wobei noch eine geringe Menge Eisenoxyds sich abschied. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Kochen mit Aetzkali das Kobaltoxyd niedergeschlagen, in einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgesüfst und zuletzt durch Ueber-

gieſsen des Filters mit erwärmter stark verdünnter Schwefelsäure, zu welcher vor dem Aufgieſsen etwas schweflige Säure zugesetzt worden, aufgelöst. Die Auflösung hinterlieſs beim Verdampfen in einem gewogenen Platinschälchen, wobei zuletzt die Hitze bis zum schwachen Glühen gesteigert wurde, 0,306 Grm. schwefelsaures Kobaltoxyd =0,117 Grm. oder 0,434 Proc. Metall.

Die vom Kobalt mittelst kohlensauren Baryts getrennte, aber noch in freier Kohlensäure gelösten kohlensauren Baryt und freies Brom enthaltende Flüssigkeit wurde in einer Kochflasche schnell zum Sieden gebracht. Alsbald schied sich alles Nickel und damit auch das Mangan, beide im Zustande von Hyperoxyd, ab. Gleichzeitig fiel auch etwas kohlensaurer Baryt mit nieder. Der gesammte Niederschlag wurde in einem Filter gesammelt, das Filter darauf durchstochen, der Inhalt in ein Becherglas gespült, Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction zugefügt, und das Ganze in gelinder Wärme digerirt. Die Flasche, worin durch Erhitzung die Fällung des Nickels bewirkt worden war, und deren Wandungen mit einem dünnen Ueberzug von Oxyd überkleidet waren, wurde ebenfalls mit etwas sehr stark verdünnter Salpetersäure, welche diesen Ueberzug hinwegnahm, gespült, und die vereinigten salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten filtrirt. In dem Filter blieb das Manganhyperoxyd zurück. Es wurde durch Uebergieſsen mit schwefliger Säure in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt und aufgelöst. Die Lösung, in einem gewogenen Platinschälchen verdunstet und allmälig bis zum Glühen erhitzt, hinterlieſs 0,675 Grm. Rückstand =0,247 Grm. oder 0,912 Proc. Manganmetall.

Die im Vorhergehenden erhaltene Nickeloxydlösung wurde zuerst mit Schwefelsäure und darauf heiſs mit Kali gefällt. Das Nickeloxydhydrat wurde gesammelt, ausgesüſst, getrocknet und geglüht. Das also gewonnene Nickeloxyd wog 1,812 Grm. =1,431 Grm. oder 5,308 Proc. Nickelmetall.

Es haben sich somit als Bestandtheile des untersuchten Meteoreisens ergeben in 100 Theilen:

Ei-

Digitized by Google

Eisen	90,000
Nickel	5,308
Kobalt	0,434
Mangan	0,912
Kupfer	0,104
Kiesel	1,157
Rückstand	0,834
	98,749.

Der im Meteoreisen von Seeläsgen in groſser Menge eingewachsene Körper besteht zum gröſsten Theil aus Schwefeleisen, entwickelt daher mit Chlorwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas, hinterläſst aber dabei, auſser einigen metallischen glänzenden Blättchen und kleinen Partikelchen von Graphit, eine nicht unbedeutende Menge eines leicht abschlämmbaren braunen, stark abfärbenden Rückstandes, welcher in den stärksten Säuren unlöslich ist, auch vor dem Löthrohr vom Borax und Salpeter nicht aufgenommen wird, wohl aber von Soda unter starkem Schäumen und Funkenwerfen. Wird etwas davon mit Borax geschmolzen und zu der schwarzen Perle Salpeter zugefügt, so wird die Perle grün. Das erstere Verhalten deutet auf Silicium (Kiesel), das letztere auf Chrom.

VI. *Ueber Kupfereisencyanür und Kaliumkupfereisencyanür; von C. Rammelsberg.*

Reines Kupfereisencyanür erhält man nur durch Eintröpfeln einer Auflösung von Wasserstoffeisencyanür in die von einem Kupfersalze. Ich habe es mit essigsaurem und schwefelsaurem Kupferoxyd bereitet.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, gab es beim Glühen an der Luft 51,04 Proc. eines Gemenges von Eisen- und Kupferoxyd. Demzufolge enthält es in diesem Zustande 7 Atome Wasser, da

	2 Cu Cy + Fe Cy.			(2 Cu Cy + Fe Cy) + 7 $\dot{H}$.	
Kupfer	37,40	= 46,85 $\dot{Cu}$	Kupfer	72,9	= 51,4 $\dot{Cu}$ u. $\dddot{Fe}$
Eisen	16,56	= 23,66 $\dddot{Fe}$	Eisen		
Cyan	46,04	70,51	Cyan		
	100.		Wasser	27,1	
				100.	

Verschiedene Proben eines im Wasserbade getrockneten Präparats gaben beim Glühen an offener Luft 58,22 — 61,62 — 62,86 — 64,64 Proc. Oxyd, was zu beweisen scheint, daſs die zurückgehaltene Wassermenge 2 — 3½ At. betrug. Bei 130° bis 150° wird es schon zersetzt, ohne daſs das Wasser vollständig entfernt worden wäre [1]).

Mosander verdanken wir bekanntlich die Erfahrung, daſs Kupfereisencyanür und Kaliumeisencyanür sich mit einander verbinden. Tröpfelt man ein Kupfersalz in überschüsges Kaliumeisencyanür, so erhält man einen *schön rothen* Niederschlag, welcher, meiner Analyse zufolge, 2 At. Wasser enthält, die erst über 100° entweichen. In der Hitze schmilzt das Salz unter Zersetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kupfer	17,15	17,04
Eisen	16,28	15,09
Kalium	19,95	21,05
Cyan		41,98
Wasser		4,84
		100.

Die Formel ist [(2 Cu Cy + Fe Cy) + (K Cy + Fe Cy)] + 2 $\dot{H}$). Diese Analyse beweist wohl, daſs dem Salze ein wenig Kupfereisencyanür beigemengt war, welches den Kaliumgehalt zu niedrig ausfallen lieſs. Mosander hat das Doppelsalz als wasserfrei beschrieben.

Um zu sehen, wie groſs der Kaliumgehalt in dem auf

1) S. meine Abhandlung über das Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in höheren Temperaturen. Diese Annalen, Bd. 73, S. 80.

umgekehrte Weise erhaltenen Niederschlage ausfallen kann, wurde in einen groſsen Ueberschuſs von schwefelsaurem Kupferoxyd allmälig etwas Kaliumeisencyнür getröpfelt, und die Fällung, gleich der vorigen, so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis die Flüssigkeit frei von Schwefelsäure war, und alsdann im Exsiccator über letzterer getrocknet. Das Präparat erscheint *braunroth.*

Bis 100° erhitzt, verlor es in einem Versuche 10,97 Proc. und nahm eine blaue Farbe an. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure wurden erhalten:

Kupfer	24,86 Proc.	
Eisen	12,98	
Kalium	2,91	2,96.

Hieraus darf man schlieſsen, daſs 1 At. Kaliumkupfereisencyanür mit 9 At. Kupfereisencyanür verbunden ist, indem alsdann die Zusammensetzung seyn würde:

Kupfer	25,70
Eisen	12,52
Kalium	3,18
Cyan	34,84
Wasser	23,76
	100.

Die Formel dieses Körpers würde seyn:

$$[(2\mathrm{Cu}\,\mathrm{\bar{C}y}+\mathrm{Fe}\,\mathrm{\bar{C}y})+(2\mathrm{K}\,\mathrm{\bar{C}y}+\mathrm{Fe}\,\mathrm{\bar{C}y})]+2\dot{\bar{H}}$$
$$+9[(2\mathrm{Cu}\,\mathrm{\bar{C}y}+\mathrm{Fe}\,\mathrm{\bar{C}y})+7\dot{\bar{H}}].$$

VII. *Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs; von G. Wiedemann.*

Trotz der vielen und ausgezeichneten Arbeiten, welche in neuerer Zeit über den Harnstoff und seine Verbindungen angestellt worden sind, ist die Kenntniſs, welche wir von den Umwandlungen seiner Salze durch die Wärme haben,

noch sehr unvollständig, und selbst dasjenige unter ihnen, welches in anderen Beziehungen am meisten bearbeitet worden ist, der salpetersaure Harnstoff ist in dieser Hinsicht noch nicht genügend studirt.

Die einzigen Untersuchungen, welche über die Zersetzungsproducte dieses Salzes angestellt worden sind, finden sich in zwei kurzen Notizen von Pelouze und von Fehling niedergelegt; doch ist auch ihr Inhalt mehr geeignet die Aufmerksamkeit auf den Gegenstand zu lenken, den sie behandeln, als ihn völlig zu erschöpfen. Die Angaben, welche sie enthalten, bestehen im Wesentlichen in Folgendem:

Fehling [1]) giebt bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs an, derselbe verliere, wenn er längere Zeit bei 100° oder einige Grade über 100° getrocknet werde, bis über 12 Proc. seines Gewichts, er schmelze und entwickele ein Gemenge von einem Volum Kohlensäure und einem halben Volum Stickgas. Später folge diesem Gemenge reine Kohlensäure. Die rückständige Masse soll dann nur 37 bis 40 Proc. Salpetersäure enthalten.

Pelouze [2]) dagegen fand, daſs der salpetersaure Harnstoff, bis ungefähr auf 140° erhitzt, ein Gasgemenge von einem Volum Stickstoff und zwei Volumen Kohlensäure ausgiebt, unter Zurücklassung einer, aus salpetersaurem Ammoniak und Harnstoff bestehenden, geschmolzenen Masse, die in Wasser gelöst, mit Salpetersäure einen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff giebt. Zur Erklärung dieser Zersetzung nimmt Pelouze an, das 4 Aeq. salpetersauren Harnstoffs sich zerlegen in:

1) Ueber die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 249.

2) *Mémoire sur l'émétique arsénique, l'urée* (*p.* 65 bis 70) *et l'allantoine. Annales de chimie et de physique, Sér. III, Vol. VI, p.* 63 bis 73.

4 Aeq. Kohlensäure	=	$C_4 \quad O_8$
3 Aeq. salpetersauren Ammoniaks	=	$H_{12} N_6 O_{18}$
2 Aeq. Harnstoff	=	$C_4 H_8 N_4 O_4$
2 Aeq. Stickoxydul	=	$N_2 O_2$
4 Aeq. salpetersauren Harnstoffs	=	$C_8 H_{20} N_{12} O_{32}$.

Wird das Gemenge stärker erhitzt, so zerlegt es sich nach Pelouze weiter: das salpetersaure Ammoniak zerfällt in Stickoxydul und Wasser, der Harnstoff bildet kohlensaures Ammoniak, und nicht, wie man vermuthen sollte, Cyanursäure. Pelouze will nämlich bemerkt haben, daſs die für sich erst bei hohen Temperaturen zersetzbare Cyanursäure bei Anwesenheit von salpetersaurem Ammoniak durch das Freiwerden des Stickoxyduls schon bei geringeren Wärmegraden vollständig zerstört wird. An ihrer Stelle soll bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs eine geringe Menge einer neuen Säure auftreten, die Pelouze durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser erkannte. Die Säure giebt nach ihm mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wie mit Bleiessig weiſse Niederschläge, entwickelt, mit Kalilauge gekocht, sehr langsam Ammoniak, und liefert bei der trocknen Destillation saure Producte. Pelouze drückt ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_2 H_3 N_2 O_4$ aus, auf deren Richtigkeit er jedoch selbst nicht viel Gewicht legt.

Bei Wiederholung dieser Zersetzungserscheinungen fand ich, daſs die von Pelouze erwähnte Säure mit einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak einen violetten Niederschlag giebt, eine Eigenthümlichkeit, welche, so viel mir bekannt, bis jetzt keiner anderen organischen oder unorganischen Säure zukommt [1]). Sodann bemerkte ich, daſs

1) Weiter unten wird gezeigt werden, daſs auch der Cyanursäure diese Reaction zukommt. Dasselbe hat neuerdings Hr. Prof. Wöhler in seiner Abhandlung über die Constitution der Cyanursäure (Ann. d. Chem. und Pharm., Bd. 62, S. 241 bis 253) angegeben. Der Verfasser konnte jedoch aus dieser Beobachtung keinen Nutzen ziehen, da seine Arbeit schon vor dem Erscheinen jener Abhandlung vollendet war, und nur dadurch die Veröffentlichung derselben bis jetzt verzögert wurde, daſs sie inzwischen als Inaugural-Dissertation diente.

Digitized by Google

die Mutterlauge, aus welcher die von Pelouze beschriebene Säure herauskrystallisirt ist, mit einigen Tropfen einer Kupferlösung versetzt, durch Kali intensiv roth gefärbt wird. Diese Reaction zeigte die Lösung der Pelouze'schen Säure allein nicht. Es war also zu vermuthen, daſs in den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs noch ein zweiter neuer Körper enthalten sey. — Diese Beobachtungen veranlaſsten mich, eine genauere Untersuchung jener Verhältnisse zu unternehmen. Bei der Durchführung derselben erwuchs mir ein groſser Vortheil daraus, daſs es mir durch die bekannte Güte des Hrn. Prof. Magnus verstattet war, die nöthigen Versuche in seinem Laboratorium anzustellen.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Quantität salpetersauren Harnstoffs war theils aus Harn direct, theils aus künstlichem Harnstoff dargestellt. Die erhaltenen Salze wurden noch einmal in wenig heiſsem Wasser gelöst, durch einen Ueberschuſs von Salpetersäure gefällt, abgewaschen und getrocknet. Die Reinheit des auf diese Weise gewonnenen salpetersauren Harnstoffs ergeben folgende Bestimmungen:

I. 0,3036 Grm. des Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbraunt:

Kohlensäure	0,1102	Grm.
Wasser	0,1152	-

II. 1,4257 Grm. des Salzes gaben nach der Digestion mit kohlensaurem Baryt und Fällung des gelösten salpetersauren Baryts mittelst Schwefelsäure 1,3365 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6185 Grm. Salpetersäure.

III. 0,2692 Grm. des Salzes gaben, nach der von Dumas angegebenen Methode mit Kupferoxyd verbrannt: 79 C.C. Stickstoff bei 12° C. 757,5 Mm. Barometerstand.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht hienach der von Regnault aufgestellten Formel:

$$C_2H_5N_3O_8,$$

Digitized by Google

wie die folgende aus den angegebenen Bestimmungen zusammengestellte Tabelle angiebt:

	Beobachtet.			Berechnet n. d. Formel
	I.	II.	III.	$C_2H_5N_3O_8$.
Kohlenstoff	9,89	—	—	9,76
Wasserstoff	4,21	—	—	4,06
Stickstoff	—	—	34,55	34,15
Sauerstoff	—	—	—	52,03
				100,00
Harnstoff + Wasser (Urenoxyd-Ammoniumoxyd)	—	—	—	56,10
Salpetersäure	—	43,39	—	43,90
				100,00

Wird der salpetersaure Harnstoff in einem Kolben erhitzt, so beginnt die geschmolzene Masse, welche bis dahin nur wenig Gasblasen ausgab, sobald die Temperatur auf 152° C. gestiegen ist, plötzlich unter heftigem Aufschäumen eine groſse Menge Gas zu entwickeln, welches, wie auch Pelouze angegeben, aus Kohlensäure und Stickoxydul, gemengt mit Dämpfen von kohlensaurem Ammoniak besteht. Bei dieser Zersetzung steigt die Temperatur der Masse bis fast 200°, selbst wenn man das Feuer im Augenblick der Einwirkung entfernt. Nach Beendigung des Processes flieſst die aufgeblähte Masse ruhiger, und entwikkelt nur noch einzelne wenige Gasblasen.

In ihr befindet sich nun neben einer groſsen Menge von salpetersaurem Ammoniak die von Pelouze gefundene Säure, deren Gewicht jedoch höchstens $\frac{1}{20}$ des angewandten salpetersauren Harnstoffs beträgt. Um die Säure aus der erkalteten und erstarrten Masse zu gewinnen, wurde dieselbe in siedendem Wasser gelöst, welches zur Neutralisation von etwa vorhandenem freien oder kohlensauren Ammoniak mit etwas Salpetersäure versetzt war. Bei Anwendung einer nicht zu groſsen Menge Wasser krystallisirte beim Erkalten der Lösung ein Theil der Säure heraus. Die

Mutterlauge wurde sodann zur Gewinnung der übrigen Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag von der Lösung des salpetersauren Ammoniaks, in welcher der schon erwähnte, eine Kupferoxyd-Kali-Lösung röthende, Körper enthalten war, durch Filtration getrennt, in heiſsem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das niedergeschlagene Schwefelblei wurde mit kochendem Wasser extrahirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die herauskrystallisirende, meist gelblich gefärbte Säure wurde vereint mit den schon zuerst erhaltenen Mengen von Neuem in Wasser gelöst und umkrystallisirt, oder auch durch nochmaliges Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff rein und weiſs erhalten. Auf diese Weise dargestellt, krystallisirt die Säure in breiten glänzenden Blättern und Nadeln, ist geschmacklos, und löst sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser. Sie röthet schwach Lackmuspapier, und verflüchtigt sich auf Platinblech ohne Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Die Säure verwittert an der Luft und verliert im luftleeren Raum über Schwefelsäure, und bei einer Temperatur von 100°, etwa 22 Proc. ihres Gewichts Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

I.	0,3135 Grm. Säure verlieren über Schwefelsäure	0,0690 Grm. Wasser
II.	0,3513 Grm. Säure verl. bei 100°	0,0775 Grm. Wasser
III.	0,5100 Grm. Säure verl. bei 100°	0,1115 Grm. Wasser

Diese Zahlen entsprechen:

I. 22,01 Proc. II. 22,06 Proc. III. 21,86 Proc.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Resultate:

I. 0,3985 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

Kohlensäure	0,4110 Grm.
Wasser	0,0880 Grm.

II. 0,3388 Grm. gaben:

Kohlensäure	0,3470 Grm.
Wasser	0,0778 Grm.

III. 0,2127 Grm. gaben 59 C.C. Stickstoff bei 10°,5 C. und 758,3 Mm. Barometerstand.

Diese Bestimmungen ergaben für die Säure die Formel $C_6 H_3 N_3 O_6$, wie die folgende Zusammenstellung beweist:

	Beobachtet.			Berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	$C_6 H_3 N_3 O_6$.
Kohlenstoff	28,06	27,94	—	27,91
Wasserstoff	2,45	2,55	—	2,32
Stickstoff	—	—	32,81	32,56
Sauerstoff	—	—	—	37,21
				100,00.

Der Wassergehalt der Säure entspricht 4 Aeq. auf 1 Aeq. der wasserfreien Säure, so daſs die Formel der wasserhaltigen Säure:

$$C_6 H_3 N_3 O_6 + 4 \text{ Aq.}$$

ist, wonach sie 22,75 Proc. Wasser enthielte.

Die so eben gefundene Zusammensetzung der von Pelouze entdeckten Säure ist vollkommen mit der von Liebig und Wöhler für die Cyanursäure aufgestellten Formel in Uebereinstimmung, wodurch eine Identität jener vermeintlich neuen Säure mit der Cyanursäure höchst wahrscheinlich wird. Diese Vermuthung wird durch die Gleichheit sämmtlicher Reactionen der beiden Säuren noch mehr bestätigt. Schon die von Pelouze angegebene Eigenschaft seiner Säure, mit basisch essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak weiſse Niederschläge zu geben, kommt auch der Cyanursäure zu. Ferner giebt die aus dem salpetersauren Harnstoff gewonnene Säure, wie die Cyanursäure, bei der Destillation eine stark saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit, nämlich Cyansäurehydrat, das leicht an seinen Eigenschaften erkannt wurde. Endlich fand ich auch die schon oben erwähnte Reaction der Pelouze'schen Säure, mit Kupferoxyd-Ammoniak einen violetten Niederschlag zu geben, bei der Cyanursäure wieder. Das niedergefallene Salz, eine Verbindung von Cyanursäure mit Kupferoxyd-Ammoniak, ist in kaltem Wasser fast

unlöslich, und in heiſsem Wásser, so wie in überschüssigem Ammoniak, sehr schwerlöslich. — Ich bestimmte den Kupferoxydgehalt der aus der Pelouze'schen Säure, so wie der aus der Cyanursäure erhaltenen Verbindung, und auch hier zeigte sich die Identität beider Säuren.

Es gaben [1]):

I. 0,4562 Grm. des aus der Pelouze'schen Säure dargestellten Salzes, mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, 0,1007 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,08 Proc.

II. 0,5630 Grm. des aus der Cyanursäure erhaltenen Salzes 0,1260 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,38 Proc.

Auſserdem bestimmte ich die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Analyse:

III.	1,0235 Grm. gaben	Kupferoxyd	0,2300 Grm.
IV.	0,4615 Grm. gaben	Kohlensäure	0,3435 -
		Wasser	0,1320 -
V.	0,3880 Grm. gaben	Kohlensäure	0,2848 -
		Wasser	0,1110 -

VI. 0,3793 Grm. gaben 108 C.C. Stickstoff bei 22°,75 C. und 755,0 Mm. Barometerstand.

Aus den Bestimmungen berechnet sich die Formel

$$CuO + C_6 H_5 N_4 O_5,$$

wie folgende Vergleichung zeigt:

	Beobachtete procentische Zusammensetzung. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechn. n. d. Formel ($CuO + C_6H_5N_4O_5$).
Kupferoxyd	22,08	22,38	22,47	—	—	—	22,47
Kohlenstoff	—	—	—	20,29	20,00	—	20,37
Wasserstoff	—	—	—	3,18	3,18	—	2,83
Stickstoff	—	—	—	—	—	32,03	31,69
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	22,64
							100,00.

1) Sämmtliche zu den folgenden Bestimmungen benutzte Quantitäten des

Betrachten wir die Constitution der Cyanursäure nach der älteren Ansicht, schreiben wir ihre Formel also $C_6 N_3 O_3 + 3 Aq.$, so bestände das Salz aus:

$$\left.\begin{array}{l} CuO \\ NH_4O \\ HO \end{array}\right\} C_6 N_3 O_3 = \left.\begin{array}{c} \dot{C}u \\ \dot{A}m \\ \dot{H} \end{array}\right\} \dot{C}y_3.$$

Einfacher wird die Constitution des Salzes nach der neuerdings aus der Zusammensetzung des cyanursauren Baryts ($2 Ba O + C_6 H N_3 O_4$) gefolgerten Formel der Cyanursäure [1]), wonach sie aus $C_6 H N_3 O_4 + 2 Aq.$ besteht, und zwei-basisch ist. Mit Berücksichtigung dieser Ansicht besteht das cyanursaure Kupferoxyd-Ammoniak aus:

$$\left.\begin{array}{l} NH_4O \\ CuO \end{array}\right\} C_6 N \; HO_4 = \left.\begin{array}{c} \dot{C}u \\ \dot{A}m \end{array}\right\} \bar{C}y.$$

Wenngleich durch die vorhergehende Vergleichung bewiesen zu seyn scheint, daſs die nach der oben angegebenen Weise aus dem salpetersauren Harnstoff dargestellte Säure sich durchaus nicht von der Cyanursäure unterscheidet, so war es doch möglich, daſs aus dem salpetersauren Harnstoff ein anderes Product erhalten werden könne, wenn die Bedingungen, unter welchen seine Zersetzung stattfindet, in verschiedener Weise abgeändert würde. Ich stellte zur Erledigung dieses Punktes folgende Versuche an: In einem Kolben wurde eine kleine Menge salpetersauren Harnstoffs bei 150° C. zersetzt, und dann die Temperatur des Gemenges auf 160° bis 170° erhöht; sodann wurde in die geschmolzene Masse nach und nach der übrige zur Zersetzung bestimmte salpetersaure Harnstoff eingetragen; jedoch so, daſs die Temperatur nie unter 150° C. sank. Auf diese Weise wurde das zu zersetzende Salz fast plötzlich bis auf 150° erhitzt,

Salzes waren auf gleiche Weise erhalten: durch Fällen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Säure mittelst eines Ueberschusses einer kalten Auflösung von reinem Kupferoxyd in Ammoniak.

1) Wöhler, Grundriſs der anorganischen Chemie, 9. Ausgabe, S. 113.

und dadurch ziemlich vollständig jede bei niederen Temperaturen stattfindende Zersetzung, die der Bildung der bei 150° erscheinenden Producte entgegen stehen könnte, vermieden. Doch auch in diesem Falle erhielt ich nur Cyanursäure. Eben so wenig glückte mir die Darstellung einer anderen Säure, mochte ich nun den salpetersauren Harnstoff vor der Zersetzung mit Ammoniak befeuchtet haben, um den schädlichen Einfluſs von freier Salpetersäure zu entfernen, oder ihn mit Salpetersäure benetzen, um dadurch die Bildung von freiem Harnstoff zu verhindern.

Hienach scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, daſs die von Pelouze unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs gefundene Säure mit der auch aus dem freien Harnstoff entstehenden Cyanursäure identisch sey, und daſs sich der Harnstoff und das salpetersaure Ammoniak, in welche der salpetersaure Harnstoff bei Temperaturen zwischen 120° und 150° zerfällt, bei Erhöhung der Hitze unabhängig von einander zersetzen, indem der Harnstoff Cyanursäure, das salpetersaure Ammoniak Stickoxydul giebt. Freilich wird durch die Einwirkung des letzteren in seinem Entstehungsmomente auf die Cyanursäure ein groſser Theil derselben zerstört; allein es wird dadurch nicht Veranlassung zur Bildung einer eigenthümlichen Säure gegeben.

Wird der bei 152° zersetzte salpetersaure Harnstoff noch längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, so werden auch die letzten Reste der gebildeten Cyanursäure zerstört, und es bleibt nur noch unzersetztes salpetersaures Ammoniak zurück.

Was die Zersetzungsproducte des salpetersauren Harnstoffs bei Temperaturen zwischen 120° und 150° betrifft, so sind die Angaben von Pelouze, daſs sich derselbe unter Entweichen von Kohlensäure und Stickoxydul in salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zerlege, der Theorie nach wohl richtig; in der Ausführung jedoch geht die Zersetzung nie ganz so vor sich, als es die Berechnung ergeben würde, da schon bei den niederen Temperaturen ge-

Digitized by Google

ringe Mengen von Cyanursäure entstehen. Auch bemerkte ich, daſs der salpetersaure Harnstoff, wenn er längere Zeit in einem Oelbade einer Temperatur von 125° bis 130° ausgesetzt wird, sich plötzlich unter bedeutender Wärmeentwicklung und heftigem Aufschäumen in die sonst erst bei 152° erscheinenden Producte zerlegt.

Schon oben war bei der Darstellung der Cyanursäure aus dem bei 152° zersetzten salpetersauren Harnstoff bemerkt worden, daſs sich in der vom cyanursauren Bleioxyd abfiltrirten Mutterlauge von salpetersaurem Ammoniak ein durch Bleiessig nicht fällbarer Körper findet, welcher mit Kupferoxyd und Kali eine rothe Lösung giebt. Man erhält ihn aus der Mutterlauge, wenn man sie nach Fällung des überschüssig hinzugesetzten Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Filtration eindampft. Bei einer Concentration der Lauge, bei der das salpetersaure Ammoniak noch gelöst bleibt, erhält man eine geringe Menge kleiner weiſser Krystalle, von denen die erwähnte Reaction herrührt, und die sich durch die fernere Untersuchung als eine bis jetzt noch nicht gekannte Verbindung herausgestellt haben.

Um im Folgenden Weitläufigkeiten zu vermeiden, erlaube ich mir, für den neuen Körper den Namen *Biuret* vorzuschlagen, welcher mit Rücksicht auf seine weiter unten angegebene Zusammensetzung gebildet ist.

Aus dem salpetersauren Harnstoff erhält man nur eine geringe Menge der neuen Verbindung, da die letzten Reste derselben auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht von der groſsen Menge des salpetersauren Ammoniaks zu trennen sind. Leichter und in gröſserer Menge kann man sie auf einem anderen Wege darstellen. — Da sich nämlich gezeigt hatte, daſs die Bildung der Cyanursäure unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs nur auf einem vorherigen Freiwerden von Harnstoff beruht, so vermuthete ich, daſs sich auch das Biuret nur durch die vorherige Erzeugung desselben bilde, und es auch durch die

Digitized by Google

Zersetzung von reinem Harnstoff erhalten werden könne. Wirklich fand sich diese Vermuthung bestätigt; denn als ich Harnstoff während einiger Zeit einer Temperatur, die nur wenige Grade über seinem Schmelzpunkt liegt, aussetzte, und in Wasser löste, röthete sich die mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzte Lösung, was auf die Gegenwart der neuen Verbindung schlieſsen läſst. Um diese in gröſserer Menge zu erhalten, wurde eine Quantität Harnstoff in einem Kolben im Oelbade geschmolzen und längere Zeit bis auf 150° bis 170° erwärmt. Dabei entwickelte sich sehr langsam Ammoniak und Wasserdampf, und im Halse des Kolbens setzte sich ein Sublimat von etwas unzersetztem Harnstoff ab. Nach einiger Zeit schied sich aus der geschmolzenen Masse, wenn die Gasentwicklung aufzuhören begann, ein weiſses Pulver, das von Liebig und Wöhler [1]) gefundene Zersetzungsproduct des Harnstoffs ab, welchem die Entdecker die Formel $C_{12}H_8N_8O_4$ zuertheilen, das jedoch, nach Laurent und Gerhardt [2]), mit Ammelid identisch ist, also der Formel $C_{12}H_9N_9O_6$ entspricht. Die durch dieſs Product breiig gewordene Masse wurde mit wenig Wasser ausgekocht, und die vom Ungelösten abfiltrirte Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus Verbindungen von dem neuen, vielleicht mit Ammelid identischen Körper und von Cyanursäure mit Bleioxyd, wurde von der Lösung des nicht durch Bleiessig fällbaren Biurets durch Filtration getrennt, die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreit, und nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Kochen zur Krystallisation eingedampft. Das Biuret krystallisirte sodann in ziemlich weiſsen körnigen Krystallen heraus, und wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren vollkommen weiſs und rein dargestellt.

1) Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs. Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 54, S. 371.

2) *Récherches sur les combinaisons melloniques. Annales de chimie et de physique, Sér. III, XIX, p.* 93 bis 95.

Der so gewonnene Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus letzterem krystallisirt er in langen Blättern und wasserfrei, aus Wasser aber mit etwa 15 Proc. Wasser, welches er beim längeren Liegen in trockner Luft oder beim Erwärmen bis auf 100° vollständig verliert. Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Biurets entspricht der Formel:

$$C_4 H_5 N_3 O_4 + 2 Aq.,$$

sie verlangt 14,88 Proc. Wasser, während die folgenden Bestimmungen resp. 14,96 und 14,84 Proc. Wasser ergeben:

I. 0,3840 Grm. aus Wasser krystallisirten Biurets verloren bei 100° 0,0570 Grm. Wasser

II. 0,3075 Grm. derselben Verbindung verloren bei 100° 0,0460 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Biurets ist:

$$C_4 H_5 N_3 O_4,$$

wie sich aus folgenden Analysen ergiebt:

I.	0,2615 Grm. wasserfreien Biurets gaben	Kohlensäure	0,2220	Grm.
		Wasser	0,1175	-
II.	0,3200 - - - -	Kohlensäure	0,2720	-
		Wasser	0,1395	-
III.	0,3485 - - - -	Kohlensäure	0,2960	-
		Wasser	0,1545	-
IV.	0,2906 - - - -	Kohlensäure	0,2483	-
		Wasser	0,1355	-
V.	0,2567 - - - -	Kohlensäure	0,2200	-
		Wasser	0,1120	-
VI.	0,3663 - - - -	Kohlensäure	0,3150	-
		Wasser	0,1565	-

VII. 0,2373 Grm. Biuret gaben 84 C. C. Stickstoff bei 19°,5 C. und 757,5 Mm. Barometerstand.

VIII. 0,3667 Grm. Biuret gaben 130 C.C. Stickstoff in 21°,5 C. und 763,7 Mm. Barometerstand.

Die zu den Bestimmungen I, VII, VIII benutzte Menge Biuret war aus Wasser krystallisirt und bei 100° getrocknet; die zu den Analysen II, III, IV aber aus Alkohol gewonnen und aus Harnstoff dargestellt. Die zu den Analysen V und VI angewandte Quantität war aus salpetersaurem Harnstoff erhalten.

Diesen Analysen entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	23,19	23,19	23,16	23,30	23,37	23,42	—	—
Wasserstoff	4,97	4,85	4,93	5,18	4,85	4,75	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	40,59	40,58

während die Formel $C_4 H_5 N_3 O_4$ verlangt.

	Aequivalente.	Procente.
Kohlenstoff	4	23,30
Wasserstoff	5	4,85
Stickstoff	3	40,77
Sauerstoff	4	31,07
		99,99.

Das Atomgewicht des wasserfreien Biurets berechnet sich demnach zu 103 (H=1) oder 1287,5 (O=100), das des wasserhaltigen zu 121 (H=1) oder 1512,5 (O=100).

Das Biuret löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Zersetzung, wie auch in nicht zu starker Salpetersäure, und selbst ziemlich anhaltendes Kochen mit derselben verändert es nicht. Rauchende Salpetersäure zerstört es vollständig. Die Lösung des Biurets wird weder durch Bleioxyd- oder Silberoxydlösungen, noch durch andere Metallsalze gefällt; auch mit Gerbsäure und Gallussäure giebt es keinen Niederschlag. Ueberhaupt scheint der Körper, trotz vieler vergeblich angestellter Versuche, sich mit Säuren nicht auf einfache Art zu verbinden; und jedenfalls ist auch seine Verwandtschaft zu den Basen sehr schwach, da schon Kohlensäure die etwa gebildeten Verbindungen zersetzt. Auch fand ich für das Biuret keine weitere Reaction als die schon erwähnte gegen Kupferoxyd und Kali. Zum Gelingen derselben ist ein Ueberschuſs von freiem Kali nöthig; sonst ist das Lösungmittel des Kupferoxyds gleichgültig, mag dasselbe in Ammoniak oder in Säuren gelöst seyn, stets tritt die Reaction ein. — Beim Abdampfen einer mit Kali und Kupferoxyd roth gefärbten Lösung des Biurets krystallisirt aus der sehr concen-

centrirten Lauge die Verbindung heraus, welche Ursache jener Reaction ist. Leider ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe in solcher Reinheit zu erhalten, daſs sie zur Analyse verwendet werden konnte, da stets freies Kali vorhanden seyn muſs, von dem sie sich wegen ihrer leichten Löslichkeit im Wasser auf keine Weise vollständig trennen lieſs. Auch ein Versuch, durch Alkohol das überflüssige Kali von den in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Krystallen zu trennen, miſsglückte, da sich beim Auswaschen der Krystalle durch die Kohlensäure der Luft die Verbindung nach Entfernung der gröſsten Menge des Kali zersetzt, und ihr nun durch weiteres Auswaschen Biuret entzogen wird. — Nach diesen Angaben möchte ich schlieſsen, daſs das Biuret ein indifferenter, oder doch nur ein mit sehr schwacher Verwandtschaftskraft begabter Körper sey.

Beim Erhitzen schmilzt das Biuret, entwickelt Dämpfe von Ammoniak, und erstarrt sodann beim Aufhören der Ammoniakentwicklung zu einer festen, aus reiner Cyanursäure bestehenden Masse.

Die nähere Betrachtung des Biurets und seiner Darstellung aus dem Harnstoff läſst leicht eine Erklärung seiner Bildung zu: zwei Aequivalente Harnstoff brauchen nur ein Aeq. Ammoniak zu verlieren, um ein Aeq. Biuret zu geben:

$$\begin{array}{lll} \text{2 Aeq. Harnstoff} & = 2\,C_2H_4N_2O_2 = & C_4H_8N_4O_4 \\ \text{— 1 Aeq. Ammoniak} & = & H_3N \\ \hline = \text{1 Aeq. Biuret} & = & C_4H_5N_3O_4. \end{array}$$

Aus dem Biuret kann sich wieder durch bloſses Entweichen von Ammoniak Cyanursäure bilden. Dabei verlieren 3 Aeq. Biuret 3 Aeq. Ammoniak, und es bleiben 2 Aeq. Cyanursäure zurück:

$$\begin{array}{llll} \text{3 Aeq. Biuret} & = 3\,C_4H_5N_3O_4 & = & C_{12}H_{15}N_9O_{12} \\ \text{— 3 Aeq. Ammoniak} & = \quad H_3N & = & H_9\,N_3 \\ \hline = \text{2 Aeq. Cyanursäure} & = 2\,C_6H_3N_3O_6 & = & C_{12}H_6\,N_6O_{12}. \end{array}$$

Hiernach scheint sich der Harnstoff bei seiner Zersetzung durch die Wärme unter Verlust von Ammoniak zuerst in

Biuret zu verwandeln, welches dann bei stärkerer Erwärmung zum zweiten Male Ammoniak abgiebt, und sich in Cyanursäure umändert.

Die Zusammensetzung des Biuret ergiebt, daſs dasselbe in ähnlicher Beziehung zu einem zweifach cyansauren Ammoniumoxyd stehe, wie der Harnstoff zum einfach-cyansauren Ammoniumoxyd. Man kann nämlich den Harnstoff betrachten als eine Verbindung von ein Aeq. Cyansäurehydrat und ein Aeq. Ammoniak:

1 Aeq. Cyansäurehydrat	$= C_2 H N O_2$
+ 1 Aeq. Ammoniak	$= H_3 N$
= 1 Aeq. Harnstoff	$= C_2 H_4 N_2 O_2$.

In gleicher Weise ist das Biuret als eine Verbindung von 2 Aeq. Cyansäurehydrat mit 1 Aeq. Ammoniak anzusehen:

2 Aeq. Cyansäurehydrat	$= C_4 H_2 N_2 O_4$
+ 1 Aeq. Ammoniak	$= H_3 N$
= 1 Aeq. Biuret	$= C_4 H_5 N_3 O_4$.

Nimmt man also mit Berzelius an, die im Harnstoff vorkommende, dem Cyansäurehydrat isomere Verbindung sey ein eigenthümlicher Körper, das Urenoxyd, so ist danach:

Harnstoff = einfach Urenoxyd — Ammoniak ($\ddot{U}r$ Ak),

Biuret = zweifach Urenoxyd — Ammoniak ($\ddot{U}r_2$ Ak).

In Folge dieser Betrachtungsweise ist der Name »Biuret« gebildet. Aus derselben lieſse sich zu gleicher Zeit die geringe Verwandtschaft des Biurets zu anderen Körpern erklären. Während nämlich die basischen Eigenschaften des Ammoniaks durch das eine Aeq. Urenoxyd, mit welchem es im Harnstoff verbunden ist, nur zum Theil verdeckt sind, verliert es dieselben vollständig, wenn es sich mit 2 Aeq. Urenoxyd, wie im Biuret, verbindet.

Nach einer anderen Ansicht [1]) gehört der Harnstoff zur Reihe der Amidverbindungen. Er ist dann kohlensaures Ammoniak, das ein Aeq. Wasser verloren hat, oder Car-

1) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. I. S. 473.

Digitized by Google

bonamid, und es würde sich an ihn die sogenannte unlösliche Cyanursäure anschlieſsen, welche zweifach-kohlensaures Ammoniak, dem 2 Aeq. Wasser entzogen sind, oder Bicarbonimid wäre. Wendet man dieselbe Betrachtungsweise auf das Biuret an, so stellt sich seine Zusammensetzung nicht ganz so einfach heraus, als es nach der von **Berzelius** aufgestellten Annahme des Urenoxyds geschieht. Das Biuret wäre nämlich $\frac{4}{3}$ kohlensaures Ammoniak weniger 4 Aeq. Wasser:

$$(C_4H_5N_3O_4 = 3H_3N\ ,\ 4CO_2 - 4HO).$$

Noch eine andere Vermuthung könnte die Zusammensetzung und Bildung des Biuret hervorrufen, daſs es nämlich eine Verbindung von Cyanursäure und Harnstoff sey, welche sich erzeugt, wenn die Cyanursäure im Entstehungsmoment mit dem noch unzersetzten Theil des Harnstoffs in Berührung kommt. Ein solcher cyanursaurer Harnstoff ist von **Kodweiſs** [1]) unter den Destillationsproducten der Harnsäure entdeckt, und auch durch Kochen einer gesättigten Harnstofflösung mit Cyanursäure erhalten, aber, wie es scheint, nicht analysirt worden. Gegen die Uebereinstimmung dieser Verbindung mit dem Biuret spricht jedoch der Umstand, daſs im Letzteren durchaus keine Cyanursäure nachgewiesen werden kann, weder durch essigsaures Bleioxyd oder Kupferoxydammoniak, noch dadurch, daſs seine Lösung in heiſser Salpetersäure beim Erkalten Cyanursäure absetzt, wie es beim cyanursauren Harnstoff der Fall ist. Auſserdem analysirte ich diese Verbindung, und verwandte dabei ein Präparat, welches, nach **Kodweiſs's** Angabe, durch Kochen von Harnstofflösung mit Cyanursäure erhalten war. Die aus der abfiltrirten Lösung abgeschiedenen Krystallnadeln wurden durch Abwaschen von der Mutterlauge getrennt, zwischen Flieſspapier getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

1) Ueber die Zusammensetzung der Harnsäure und die Zersetzungsproducte, welche durch ihre Zersetzung mit Salpetersäure erzeugt werden. **Poggendorff's** Annalen, Bd. 19, S. 1 bis 25.

Digitized by Google

I.	0,3440 Grm. gaben dabei	Kohlensäure	0,3210	Grm.
		Wasser	0,1188	-
II.	0,4217 - - -	Kohlensäure	0,3925	-
		Wasser	0,1510	-

III. 0,3700 - gaben 120 C.C. Stickstoff bei 21°,5 C. und 755,9 Mm. Barometerstand.

Diese Bestimmungen geben für den cyanursauren Harnstoff die Formel $C_8H_7N_5O_8$, oder mit Berücksichtigung der von **Wöhler** gefundenen Zusammensetzung der Cyanursäure, wie sie in ihren Salzen vorkommt, die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2HNO_2\,,\ H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} C_6HN_3O_4 = \left.\begin{matrix} \dot{Ur}\,\dot{Am} \\ \dot{H} \end{matrix}\right\} \bar{Cy},$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen und berechneten procentischen Zusammensetzung ergiebt:

	Gefunden			Berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	$C_8H_7N_5O_8$.
Kohlenstoff	25,45	25,38	—	25,40
Wasserstoff	3,84	3,98	—	3,70
Stickstoff	—	—	36,78	37,04
Sauerstoff	—	—	—	33,86
				100,00.

Hienach ist das Biuret eine von cyanursauren Harnstoff wesentlich verschiedene Verbindung.

VIII. *Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure; von Heinrich Rose.*

a) **Pelopsäure aus dem Columbit von Bodenmais in Baiern.**

Die Pelopsäure aus diesem Minerale rein von Niobsäure zu erhalten, ist leichter, als letztere frei von jeder Spur von Pelopsäure darzustellen. Da das Pelopchlorid weit flüchtiger als das Chlorid des Niobs ist; so kann man es durch wiederholte Sublimationen gut von letzterem reinigen. Ein wichtiger Vortheil bei dieser Reinigung ist der, daſs, wenn man eine Pelopsäure von den letzten Spuren von Niobsäure durch die Verwandlung in Chlorid reinigen will, man hierzu sehr bedeutende Mengen anwenden kann. Das Pelopchlorid ist schmelzbar, nicht voluminös, und nimmt einen kleinen Raum ein, weshalb kein Verstopfen der Röhren, selbst von solchen, die nicht von weitem Durchmesser sind, zu befürchten ist. Bei der Reinigung des Niobchlorids darf man, wegen seiner voluminösen Beschaffenheit, und weil es selbst die Röhren von sehr weitem Durchmesser verstopft, nur sehr kleine Mengen der Säure anwenden, und erhält auch wegen der Bildung des Acichlorids des Pelopiums leicht ein unreineres Chlorid.

Ungeachtet der gröſseren Flüchtigkeit des Pelopchlorids erzeugt es sich doch später und bei einer höheren Temperatur als das Chlorid des Niobiums, was mit der leichteren Reducirbarkeit des Niobiums zusammenhängt.

Wie bei der Niobsäure, so habe ich auch bei der Pelopsäure eine groſse Menge von Wägungen angestellt, um den Einfluſs der Temperatur auf das spec. Gewicht der Säure zu untersuchen. Sie zeigte zwar in mancher Hinsicht ein ähnliches, in anderer aber ein verschiedenes Verhalten wie die Niobsäure.

Die Untersuchungen über das spec. Gewicht der Pelopsäure wurden früher angestellt, als die über die Niobsäure.

Digitized by Google

Leider verfuhr ich bei ersteren nicht nach demselben Plane wie bei den meisten späteren Untersuchungen über die Niobsäure. Es war mir namentlich bei ersteren Untersuchungen der merkwürdige verschiedene Einfluſs des Wassers unbekannt, den dasselbe auf die Chloride dieser Metalle ausübt, je nachdem es plötzlich oder sehr allmälig dieselben zersetzt. Auch versäumte ich im Anfange bei vielen Quantitäten der untersuchten Pelopsäure die mikroskopische Besichtigung, und konnte dieselbe nur bei den Mengen der Säure anwenden, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt worden waren.

Pelopsäure aus dem Chlorid erhalten, wurde über der Spirituslampe nur so lange geglüht, bis die Feuererscheinung sich zeigte.

2,997 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 5,98 bei 20° C. (*a*).

Ein anderer Theil Pelopsäure aus demselben Chloride erhalten, aus der die Säure dargestellt worden war, wurde unter denselben Umständen über der Spirituslampe geglüht.

3,266 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 5,982 bei 20° C. (*b*).

Diese beiden Mengen Säure *a* und *b* wurden während sechs Stunden einem Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Die Masse hatte keinen Gewichtsverlust erlitten, nahm ein kleineres Volumen ein als zuvor, war etwas zusammengesintert, zerging aber beim Zerdrücken in einem Agatmörser zu einem feinen Pulver.

3,581 Grm. dieser Säure waren von dem spec. Gewicht von 6,361
- 6,370 bei 20° C. (*c*).

Diese Säure wurde dem Feuer des Porcellanofens unterworfen. Sie sinterte dadurch stark zusammen, lieſs sich aber in einem Agatmörser leicht zu einem sandartigen Pulver zerdrücken, das bei der Besichtigung unter dem Mikroskope aus Krystallen bestand.

3,383 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht von 5,793 bei 22° C. (*d*).

Eine neue Menge Pelopsäure, aus einer anderen Quantität Chlorid bereitet, wurde über der Spirituslampe unter denselben Umständen wie die früheren Mengen geglüht.

3,095 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 5,952 bei 20° C. (*e*).

Diese Säure wurde einem sechsstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. 3,038 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 6,088 (*f*).

Es wurde Pelopsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen. Die aus dem Chloride dargestellte Säure, sowohl die nur über der Spirituslampe geglühte, als auch die dem Kohlenfeuer ausgesetzte, lösten sich beim Schmelzen leicht und vollständig darin auf. Von der dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzten Säure hingegen widerstand ein sehr kleiner Theil hartnäckig der Einwirkung des schmelzenden Salzes, und löste sich erst in demselben auf, als es zu erneuten Malen mit dem Salze zusammengeschmolzen worden war. Die Salzmasse wurde sehr lange mit Wasser behandelt, die ungelöste Säure erst mit aufserordentlich vielem heifsen Wasser, darauf mit verdünntem Ammoniak, und endlich wieder mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser die Auflösung der Baryterdesalze nicht mehr trübte. Die erhaltene Pelopsäure wurde über der Spirituslampe geglüht. Sie war frei von Schwefelsäure; wenn daher das Glühen dieser Säure in einem bedeckten Tiegel oder in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geschah, so fand dadurch kein Gewichtsunterschied statt.

Diese Säure war sehr voluminös. Sie wurde der mikroskopischen Besichtigung unterworfen. Sie bestand aus kleinen, nicht krystallinischen Körnern, gemengt indessen mit krystallinischen Stäbchen. 4,481 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht von 6,140
- 6,146 (*g*)

Die Säure wurde einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch sie etwas zusammensinterte. 4,998 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 6,4825 (*h*).

Sie wurde darauf dem Feuer des Porcellanofens unterworfen, wodurch sie noch mehr zusammensinterte, sich aber zu einem leichten Pulver im Agatmörser zusammendrücken liefs. Sie bestand bei der mikroskopischen Besichtigung aus lauter Krystallen.

Die Verringerung des Volumens war indessen nur eine scheinbare, denn 4,897 Grm. der Säure zeigten das spec. Gewicht von 5,830 (*i*).

Eine neue Menge des Pelopchlorids wurde in Pelopsäure verwandelt, die über der Spirituslampe, wie bei den früheren Versuchen, schwach geglüht wurde, bis die Lichterscheinung sich gezeigt hatte.

5,335 Grm. dieser Säure hatten das specifische Gewicht von 5,706
- 5,704 (*k*).

Diese Säure wurde nur eine Stunde hindurch einem Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch, wie immer, das absolute Gewicht sich nicht veränderte.

5,344 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 6,312
- 6,318 (*l*).

Es wurde darauf die dem Kohlenfeuer ausgesetzt gewesene Säure der Hitze des Porcellanofens unterworfen. Bei Besichtigung mit dem Mikroskope fand sich dieselbe als aus Krystallen bestehend.

5,152 Grm. der Säure zeigten das spec. Gew. von 5,7887 (*m*).

Da alle diese Untersuchungen schon vor längerer Zeit angestellt und bei den meisten die Besichtigung mit dem Mikroskop unterlassen worden war, so sind einige derselben von Hrn. Weber in neuerer Zeit wiederholt worden.

Es wurde von Neuem Pelopsäure, die zu den früheren Versuchen gedient hatte, in Chlorid verwandelt. Ein Theil desselben wurde unmittelbar nach seiner Bereitung, ohne dem Einflufs der atmosphärischen Luft ausgesetzt zu werden, mit Wasser übergossen, damit gekocht, filtrirt und ausgesüfst; das Aussüfsen erfolgte erst nach langem Auswaschen. Nach dem Trocknen bestand die Pelopsäure bei der Besichtigung mit dem Mikroskope aus lauter ganz glas-

artigen, vollkommen amorphen Stücken. Beim Glühen über der Spirituslampe zeigte sie eine starke Lichterscheinung, und decrepitirte dabei etwas. Durch's Glühen war die glasartige Structur der Säure durchaus nicht verändert worden.

2,345 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht 6,236 bei 15° C. (*n*).

Diese Säure wurde einem einstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie hatte dadurch ihre Structur nicht verändert, die Dichtigkeit war aber bedeutend erhöht worden. 2,3165 Grm. hatten nämlich das spec. Gewicht 6,416 (*o*).

Es wurde darauf dieselbe Säure einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie war noch amorph geblieben, das spec. Gewicht hatte sich aber noch bedeutender vermehrt. Es war 6,725 von 2,290 Grm. (*p*).

Von demselben Chloride, aus welchem die Pelopsäure dargestellt worden war, die ich zu den so eben erwähnten Bestimmungen benutzte, wurde ein anderer Theil zwei Monate hindurch dem allmäligen Einfluſs der atmosphärischen Luft überlassen, wodurch der gröſste Theil des Chlors als Chlorwasserstoffgas entwich. Die gebildete Säure lieſs sich gut aussüſsen. Beim Glühen über der Spirituslampe decrepitirte sie stark, und zeigte dabei eine Lichterscheinung. Unter dem Mikroskope untersucht, war sie krystallinisch. 0,7955 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 6,239 (*q*), also ein fast gleiches wie das der amorphen Säure.

Diese Dichtigkeiten weichen zum Theil sehr von den früher erhaltenen ab. Das merkwürdigste spec. Gewicht hatte indessen eine Pelopsäure, welche aus dem Acichloride erhalten worden war. Ich habe schon oft erwähnt, daſs das Pelop eine groſse Neigung hat, neben dem Chlorid, ein Acichlorid zu bilden, das, wenn es in einer Atmosphäre von Chlorgas erhitzt wird, Pelopsäure hinterläſst, während Chlorid sich verflüchtigt. Diese Pelopsäure, die besonders in gröſserer Menge erhalten wird, wenn man bei der Erzeugung des Pelopchlorids vor das Gemenge von Kohle und Pelopsäure nicht eine bedeutende Schicht von reiner Kohle gelegt hat, wurde gesammelt, längere Zeit der Luft

ausgesetzt, und ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt noch ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure, weil in der nicht stark erhitzten Säure auch unzersetzte Mengen des Acichlorids enthalten waren. Die erhaltene Säure war von sehr voluminöser Beschaffenheit, und zeigte sich unter dem Mikroskop als aus lauter sehr feinen Krystallnadeln bestehend. Das spec. Gewicht dieser Säure entsprach ihrer voluminösen Beschaffenheit; es war das niedrigste, das bei der Pelopsäure gefunden worden ist. 1,6075 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 5,495 bei 15° C. (*r*).

Wurde diese voluminöse Säure eine Stunde hindurch einem Kohlenfeuer ausgesetzt, so zeigte sie noch unter dem Mikroskope dieselbe krystallinische Structur wie vor dem Glühen; das spec. Gewicht war nun von 1,4305 Grm. 5,566.

b) Pelopsäure aus dem Columbit von Nordamerika.

Die Menge der dargestellten Pelopsäure aus dem Columbit von Nordamerika, der bei weitem weniger davon enthält als der Columbit von Bodenmais, betrug nur etwas mehr als ein halbes Gramme. Die Bestimmungen des spec. Gewichts mit dieser geringen Menge können unmöglich die Genauigkeit erreichen, wie die mit gröſseren Quantitäten.

Die Pelopsäure war aus einem Pelopchlorid bereitet worden, das mehrere Wochen hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war. Es war darauf ausgewaschen, und über der Spirituslampe nur so lange geglüht worden, bis die Lichterscheinung sich zeigte. Unter dem Mikroskope zeigte es sich als aus krystallinischen Fasern bestehend. 0,622 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 6,098 (*t*).

Die Säure wurde dem Feuer des Porcellanofens unterworfen; sie war dadurch sehr zusammengesintert, und bestand, unter dem Mikroskope besichtigt, aus gröſseren Krystallen. 0,599 Grm. zeigten ein spec. Gewicht von 6,17 (*u*).

Wie die Niobsäure, so zeigt auch die Pelopsäure verschiedene Dichtigkeiten, wenn sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt worden ist. Wir können mit Sicherheit wohl drei verschiedene Zustände der Dichtigkeit bei der Pelopsäure unterscheiden, von denen einer amorph und zwei krystallinisch sind.

Wenn das Chlorid des Pelops mit Wasser behandelt wird, so wird es, wenn die Behandlung unmittelbar nach der Bereitung geschieht, in die amorphe Modification der Säure verwandelt, wie dieſs auch beim Niobchlorid der Fall ist. Ich bedaure, in meinen früheren Tagebüchern nicht bemerkt zu haben, ob die Mengen des Chlorids, aus dem die Säuren *a*, *b* und *e* dargestellt wurden, wirklich so behandelt worden sind, und ob sie vollkommen amorph waren. Ich wurde, wie ich schon oben bemerkte, erst weit später, als diese Versuche schon längst angestellt worden waren, auf den merkwürdigen Unterschied in der Structur und im spec. Gewicht bei diesen Säuren aufmerksam, je nachdem das Chlorid, aus welchem sie dargestellt worden, der Luft längere Zeit ausgesetzt worden war, oder nicht.

Wie dem aber auch sey, so wird die Dichtigkeit dieser amorphen Säure bedeutend erhöht, wenn sie einem Kohlenfeuer ausgesetzt wird. Je länger diese Erhitzung dauert, eine desto gröſsere Dichtigkeit scheint die Säure anzunehmen, ohne ihre amorphe Structur dabei zu verlieren. Wir sehen dieſs bei der Säure *n* von einem spec. Gewichte 6,236, deren Dichtigkeit durch ein einstündiges Kohlenfeuer bis zu 6,416, und durch ein dreistündiges Kohlenfeuer bis zu 6,725 steigt. Die Säuren *c*, *f*, *h* und *l*, welche sämmtlich einem mehrstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt gewesen waren, haben alle ein hohes spec. Gewicht.

Die Dichtigkeit der amorphen Säure ist also durch die verschiedenen Temperaturen nach den verschiedenen Versuchen eine sehr verschiedene. Man kannte früher nicht ähnliche Thatsachen, doch wissen wir jetzt durch die Versuche über die Dichtigkeit der Titansäure bei verschiedenen Temperaturen, und durch die des Grafen Schaff-

gotsch über die verschiedenen Dichtigkeiten der Kieselsäure, daſs namentlich das spec. Gewicht der letzteren im amorphen Zustande ebenfalls sehr verschieden ist, von 1,39 bis 2,2 schwanken kann, und nach heftigem Glühen bedeutender wird [1]).

Von den beiden krystallinischen Zuständen der Pelopsäure entsteht der eine, wie bei der Niobsäure, wenn das Chlorid sich allmälig durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft zersetzt. Die Dichtigkeit dieser Säure ist aber auch verschieden, oder, was wahrscheinlicher ist, die untersuchten Säuren waren Mengungen aus verschiedenen Modificationen derselben, so daſs oft die untersuchten Krystalle nur Afterkrystalle gewesen seyn können. Die Säure *g* zeigte sich unter dem Mikroskop als eine Mengung von amorpher und krystallinischer Säure. Die Dichtigkeit dieser krystallinischen Säure ist oft der der amorphen Säure fast gleich, wie bei den Säuren *n* und *q*, bisweilen aber, wie bei der aus dem Acichlorid erhaltenen Säure *r*, von einem auffallend geringen spec. Gewicht.

Die Pelopsäure erhält ein bestimmtes spec. Gewicht, wenn sie in den zweiten krystallinischen Zustand übergeht, der dadurch hervorgebracht wird, daſs irgend eine Modification der Säure dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wird. Die Säuren *d* und *m*, welche aus dem Chloride bereitet worden sind, zeigen fast ganz dieselbe Dichtigkeit, und beide sind von deutlich krystallinischer Structur. Auch die aus der schwefelsauren Verbindung bereitete Säure *i*, zeigt, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, eine Dichtigkeit, die der der Säuren *d* und *m* so nahe ist, daſs man den Unterschied von Beobachtungsfehlern herleiten kann. Auch diese Säure war vollkommen krystallinisch.

Was die Säure *u* betrifft, welche aus dem Columbite von Nordamerika erhalten und auch dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, so zeigt diese zwar ein höheres spec. Gewicht als die Säuren *d*, *i* und *m*; doch

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 68, S. 147.

Digitized by Google

glaube ich nicht, daſs sie von einer anderen Dichtigkeit war, als diese. Die Bestimmung muſste mit einer so geringen Quantität gemacht werden, daſs auf dieselbe nur wenig Gewicht zu legen ist, da sich bei derselben die Fehler sehr häufen können. Uebrigens rührte diese verschiedene Dichtigkeit nicht von einer fremdartigen Einmengung her. Sie war vollkommen von aller Niobsäure gereinigt worden, die ihr übrigens nur eine geringere Dichtigkeit hätte mittheilen können.

Das spec. Gewicht der Pelopsäure schwankt also nach diesen Versuchen zwischen 5,495 und 6,725. Früher würde ich Substanzen, die eine so verschiedene Dichtigkeit zeigen, von ganz verschiedener Zusammensetzung gehalten haben. Aber die verschiedenen Säuren waren ursprünglich fast alle aus einer und derselben Säure bereitet worden, die zu verschiedenen Malen in Chlorid umgewandelt wurde, aus welchem ich wiederum die Säure darstellte.

Vergleicht man die verschiedenen Dichtigkeiten der Pelopsäure mit denen der Niobsäure, so findet man zwar Analogien, aber auch bedeutende Verschiedenheiten. Beide Säuren zeigen ein bestimmtes spec. Gewicht, und eine sehr deutliche krystallinische Structur, wenn sie der höchsten Temperatur, dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen sind. Bei beiden Säuren ist, ganz der bisherigen gewöhnlichen Ansicht entgegen, der amorphe Zustand der dichtere, und der krystallinische der oft bei weitem minder dichte. Die Niobsäure unterscheidet sich aber von der Pelopsäure darin, daſs die Schwankungen in den verschiedenen Dichtigkeiten nicht so bedeutend sind; sie gehen nach meinen Versuchen nur von 4,562 bis 5,26. Beide Säuren zeigen, wenn man sie aus den Chloriden darstellt, unter denselben Umständen sich bald amorph, bald krystallinisch; amorph, wenn die Chloride unmittelbar nach ihrer Bereitung durch Wasser zersetzt werden, krystallinisch, wenn die Zersetzung sehr allmälig durch den Einfluſs der atmosphärischen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt. Aber während die Dichtigkeit bei der Pe-

lopsäure gesteigert wird, wenn die nur über der Spirituslampe geglühten Säuren einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt werden, wird die Dichtigkeit der Niobsäure dadurch vermindert. Während ferner bei der Niobsäure die aus dem Chloride dargestellte krystallinische Säure dieselbe oder fast dieselbe Dichtigkeit zu haben scheint, wie die dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesene krystallinische Säure, ist dieſs bei der Pelopsäure nicht der Fall.

Bei der Tantalsäure, die ein bedeutend höheres spec. Gewicht als die Pelopsäure hat, finden eben so groſse Schwankungen in demselben statt, wie ich dieſs in einer späteren Abhandlung zeigen werde.

IX. *Ueber die Krystallisation des Schwefels; von L. Pasteur.*

Man hat geglaubt, der bei gewöhnlicher Temperatur aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Schwefel besitze immer die Form des natürlichen, und nie die des durch Schmelzung erhaltenen. Ich habe die Ehre der Academie eine Probe von einem bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefel vorzulegen, der die beiden unvereinbaren Krystallformen zeigt. Die schiefen Prismen mit rhombischer Basis zeigen die Grundform ohne Abänderung. Diese anfangs durchsichtigen Krystalle von ähnlicher gelber Farbe wie die octaëdrischen, werden bald opak, bröcklig und strohweiſs; sie unterscheiden sich auch leicht von den octaëdrischen, die sie umgeben. Ich habe das Pulver dieser Krystalle unter dem Mikroskop untersucht, und daran keine bestimmte Form entdecken können. — Der Schwefel kann also aus Schwefelkohlenstoff mit der Form krystallisiren, die er nach der Schmelzung annimmt; nur geschieht es in der Grundform ohne Abänderungen. Diese Thatsache ist gewiſs recht selten, da sie von den Chemikern, welche den Versuch des Hrn. Mitscherlich wiederholt haben, noch nicht angegeben ist. Ich selbst habe mehrmals Schwefel aus Schwefelkohlenstoff krystallisiren lassen, ohne sie zu beobachten. (*Compt. rend. T. XXVI, p.* 48.)

X. *Beiträge zur Kenntniſs der Eisenhohofenschlacken; von C. Rammelsberg.*

Die Kenntniſs der mit dem Namen »Schlacken« bezeichneten und bei metallurgischen Operationen sich bildenden Silicate ist nicht bloſs für den Hüttenmann von besonderer Wichtigkeit, sondern gleichzeitig auch für den Mineralogen und Geognosten, wegen der Analogie dieser künstlichen Erzeugnisse mit den Producten des Mineralreiches, von denen sich ja manche unter ersteren wiederfinden, so daſs ihre künstliche Bildung uns auf die Bedingungen hinweist, unter denen sie in früheren Perioden der Erde entstanden sind. So finden wir Magneteisen, Rothkupfererz, Zinkoxyd, Blende, Bleiglanz, Realgar, Olivin, Augit, Feldspath in den Oefen der Hüttenwerke, und noch manche wichtige Erfahrung dürfte sich ergeben, wenn die metallurgischen Producte und zufälligen Nebenproducte genauer beobachtet würden.

Wir wollen hier nur zunächst die Schlacken der Eisenhohöfen näher in's Auge fassen, die in vielfacher Hinsicht wichtig erscheinen. Bekanntlich treten sie theils im *amorphen* Zustande, als Gläser oder glasige Schlacken, theils im *krystallinischen*, als steinige, krystallinische und krystallisirte Schlacken auf. Reaumur's Entdeckung, daſs Glas sich in lange anhaltender Hitze in eine steinige Masse umwandle, in sogenanntes Reaumur'sches Porcellan, D'Artigue's Beobachtungen über die Entglasung des Glases [1]), die Versuche von Hutton und Hall über die durch Schmelzung von Laven und Trappgesteinen erzeugten steinigen und glasigen Producte, und die von Fuchs hervorgehobenen Unterschiede zwischen dem amorphen und krystallinischen Zustande, haben wichtige Beiträge nicht bloſs zur Kenntniſs des physikalischen Verhaltens der Körper gelie-

1) *Ann. de chimie, L, p.* 325. Uebersetzt von Gehlen in Schweigg. Journ., Bd. 2, S. 112.

fert, sondern sind auch wichtig geworden für die Erforschung geologischer Phänomene.

Sehr häufig ist das Vorkommen von Schlacken, welche in einer amorphen glasigen Grundmasse steinige, krystallinische Ausscheidungen, selbst deutliche Krystalle einschlieſsen. Oft hat man geglaubt, diese Krystalle, einer bestimmten Verbindung angehörend, haben sich aus dem Gemenge der Silicate, welches die amorphe Grundmasse darstellt, ausgeschieden, gleichwie Krystalle eines Salzes aus seiner gemeinschaftlichen Lösung mit anderen Salzen sich oft sehr rein absetzen. Aber andererseits konnte man auch annehmen, die glasige Grundmasse und die Krystalle seyen in ihrer Zusammensetzung gleich, und repräsentiren nur den Gegensatz des amorphen und krystallinischen Zustandes derselben Verbindung. Natürlich kann nur eine chemische Untersuchung hierüber Aufschluſs geben, die in diesem Sinne unseres Wissens noch Niemand bisher angestellt hat.

I. Die Schlacken des Hohofens von Mägdesprung am Harz.

Der Hohofen zu Mägdesprung verschmilzt theils Spatheisenstein aus den Bleiglanz führenden Gängen von Neudorf, theils Sphärosiderit und Rotheisenstein aus dem Grünstein von Tilkerode, theils endlich Brauneisenstein von verschiedenen Localitäten, mit Zuschlag von Frischschlacken und etwas Kalk [1]), und erbläst *weiſses* Roheisen, welches theilweise ausgezeichnetes Spiegeleisen ist, und beim Frischen ein vortreffliches Stabeisen liefert. Das Brennmaterial sind harte Holzkohlen. Der Ofenschacht hat eine Höhe von 31 Fuſs und eine Gichtöffnung von $3\frac{1}{4}$ Fuſs Durchmesser, und auf derselben befindet sich der Apparat zur Erhitzung des Windes. Das Roh- und Stabeisen dieses Hüt-

1) Die Verhältnisse der Beschickung waren nach einer Mittheilung des Hrn. Hüttenmeisters Bischof: 50 Raumtheile Spatheisenstein, 4 Th. Brauneisenstein, 24 Th. Rotheisenstein, 12 Th. Frischschlacke, $8\frac{1}{2}$ Th. Kalk.

Hüttenwerkes sind von C. Bromeis, die Hohofengase von Heine untersucht worden [1]).

Unter den bei der letzten Campagne des Hohofens ge fallenen Schlacken finden sich die mannichfachsten Varietäten, und auch krystallisirte sind nicht selten. Für die Untersuchung derselben erhielt ich das Material theils von Hrn. Oberbergrath Zincken, theils von dem durch seine Arbeiten über die Benutzung gasförmiger Brennstoffe beim Hüttenbetrieb rühmlichst bekannten Hrn. Hüttenmeister Bischof, welcher über diese Schlacken schon eine vorläufige Notiz gegeben hat [2]).

Die sehr gaaren Schlacken, welche eine hohe Temperatur besitzen, sind zäh, erstarren langsam und lassen sich in Fäden ziehen. Die steinigen Varietäten sind die sogenannte Leistenschlacke, d. h. diejenige, welche mit dem Eisen aus dem Ofen gelassen wird, und auf demselben bis zum Erkalten liegen bleibt. Bei halbirtem Gange ist die Schlacke weniger zähe, doch noch ganz glasig, erstarrt schneller, und ist kurz, welche Beschaffenheit bei übersetztem und Rohgang noch mehr hervortrat. Alle Schlacken, welche bei *gaarem* und *halbirtem* Ofengange fallen, zeichnen sich durch ihr *olivengrünes* Ansehen im Ganzen aus. Sie erscheinen zum Theil als ein grünlichbraunes oder kolophoniumfarbiges vollkommenes Glas mit ausgezeichnet muschligem Bruch, durchsichtig in dünnen Splittern. Fast immer treten darin einzelne olivengrüne undurchsichtige Krystalle auf. Oft nimmt die Masse der letzteren zu, ja sie überwiegt bisweilen, und es finden sich Stücke, an denen die glasige Grundmasse so sehr zurücktritt, daſs nur hie und da etwas von derselben zwischen den krystallinischen Parthien übrigbleibt.

Die Krystalle, welche in der Grundmasse porphyrartig eingewachsen sind, stellen sich als rechtwinklige Prismen,

1) Vergl. den Aufsatz des Oberbergraths Zincken in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung. 1842. S. 782 und 799.

2) Bergwerksfreund, X, No. 5. (Januar 1846.)

oft von quadratischem, oft von rektangulärem Durchschnitt dar; zuweilen aber auch sind es Rhomben oder Prismen, mit zweiflächiger Zuschärfung der Enden von hellerer Farbe als die übrigen Krystalle, und oft regelmäſsig aneinandergereiht, oder selbst scheinbar zwillingsartig verwachsen. War die Schlacke beim Ausflieſsen mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen, so ist sie sehr porös und mehr hellbraun von Farbe. Wird solche Gaarschlacke im flüssigen Zustande mit Wasser übergossen, so verwandelt sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung in einen weiſsen, äuſserst lockeren Bimsstein. Freistehende Krystalle sind in Höhlungen dieser Schlacken keine seltene Erscheinung. Es sind scheinbar rechtwinklige Prismen, zuweilen mit Abstumpfung der Seitenkanten, durch einen dünnen Ueberzug der amorphen Grundmasse oft röthlich gefärbt. Wiewohl eine genauere krystallographische Bestimmung derselben mir nicht möglich gewesen ist, da selbst die deutlichsten nur immer theilweise aus der Masse heraustreten, und die Rundung ihrer Flächen und Kanten durch diesen Ueberzug von glasiger Schlacke Messungen nicht erlaubt, so läſst sich doch bei genauer Prüfung sehen, daſs sie keineswegs rechtwinklige Prismen bilden, sondern die Seitenkanten von der quadratischen Endfläche aus divergiren. Ob sie dem 2- und 2gliedrigen oder dem 2- und 1gliedrigen System angehören, wird sich vielleicht an vollkommneren Exemplaren ermitteln lassen.

Die Schlacken vom *Rohgang* des Ofens unterscheiden sich von den früheren durch ihre dunkleren Farben, eine Folge des gröſseren Gehalts an Eisenoxydulsilicat. Bald ist es eine dunkel kolophoniumbraune glasige Grundmasse, in der steinige und krystallinische Parthien von leberbrauner Farbe liegen, theils ist die ganze Schlacke steinig und gleichförmig braun. Die hervortretenden Krystalle sind hier oft etwas deutlicher, und haben das Ansehen sehr flacher Oblongoctaëder, sehen überhaupt der Chrysolithform der krystallisirten Frischschlacke ($Fe^3\ddot{Si}$) sehr ähnlich.

Im Allgemeinen hat es sich wohl gezeigt, daſs bei gaarem Gange die scheinbar rechtwinkligen, bei Rohgang die

Digitized by Google

rhombischen Prismen in der Schlacke vorherrschen, indessen können sie nicht als Kriterium für den Schmelzgang dienen, wie denn überhaupt die Bildung von Krystallen in Schlacken kein Zeichen eines richtigen Ofenganges abgiebt, da ihre Bildung durch Leichtflüssigkeit der Mischung (wie bei Spatheisensteinbeschickungen) und durch langsames Abkühlen der Schlacke begünstigt wird.

Specifisches Gewicht. Die Bestimmung desselben an gröſseren Stücken giebt wohl zu geringe Werthe, da man von der Continuität der Masse nicht überzeugt seyn kann. So fand sich:

Eine glasige Schlacke, wovon Analyse No. 2 =2,32
Eine steinige, wovon Analyse No. 5 =2,243

Auch C. Bromeis giebt 2,4137 an.

Es wurde daher für diese Bestimmungen grobes Pulver angewendet, und der kleine Apparat benutzt, welchen G. Rose für diesen Zweck beschrieben hat [1]).

Ehe wir indessen die gefundenen Werthe angeben, müssen wir die Veränderung erwähnen, welche diese Schlacken erleiden, wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, welche indessen diejenige bei weitem nicht erreicht, die sie im Hohofen in flüssiger Gestalt besaſsen. Erhitzt man einen Splitter der glasigen oder der steinigen Schlacke vor dem Löthrohr, so schmilzt er zu einem mit vielen Blasen erfüllten Glase. Wird die Schlacke im bedeckten Tiegel über der Weingeistlampe geglüht, so färbt sie sich an der Oberfläche braun durch höhere Oxydation des in ihr reichlich enthaltenen Manganoxyduls, und sintert etwas zusammen. Wählt man zu diesem Versuche die *glasige* Schlacke, so bemerkt man, daſs sie ihre Beschaffenheit verloren und eine steinige angenommen hat, eine Veränderung, die von auſsen nach innen fortschreitet in dem Maaſse, als die Temperatur steigt, so daſs die Bruchstücke noch einen glasigen Kern enthalten. Glüht man dieselbe Schlacke im verdeckten Platintiegel im Windofen bei Koaksfeuer etwa eine halbe Stunde, so sintert sie sehr stark zusammen, schmilzt

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 9.

auch theilweise, sieht auſsen braun, innen gelbgrün steinig-krystallinisch aus. Wird die steinige Schlacke eben so behandelt, so schmilzt sie zu einer porösen bimssteinartigen Masse von gleicher Farbe.

Die Zunahme des absoluten Gewichts ist hierbei immer nur unbedeutend, und steigt niemals bis zu 1 Proc. des Ganzen.

Merkwürdig ist es, daſs zwischen der amorphen und krystallinischen Schlacke im spec. Gewicht kein deutlich hervortretender Unterschied sich finden läſst, wie man erwarten sollte. Bei beiden aber wird dasselbe durch Glühen vermindert, wie folgende Angaben darthun.

A. Amorphe (glasige) Schlacke.

	Spec. Gewicht an sich.	Dasselbe nach dem Glühen.
(An. 2*a*)	3,256	3,142
Grundmasse einer sehr gaaren Schlacke, welche nur einzelne kryst. Parthien einschlieſst	3,03 bis 3,13	2,970
	3,054	2,918

B. Krystallinische (steinige) Schlacke.

(An. 5)	3,062 bis 3,063	3,027.
(An. 4.)	3,043	2,755

Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Sämmtliche Schlakken werden, fein gepulvert, von Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte leicht zersetzt. Es entwickelt sich ein wenig Schwefelwasserstoffgas, und man erhält eine klare farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit zu einer dicken Gallerte gesteht. Die steinigen Schlacken werden nur etwas langsamer von der Säure zersetzt als die glasigen.

Analyse. Die geringen Quantitäten Schwefel und Alkali wurden nicht näher bestimmt. Das Eisen ist in den meisten Fällen nur als Oxydul vorhanden; zuweilen aber reagirt die frisch zersetzte Schlacke auch auf etwas Eisenoxyd.

1) Von sehr gaarem Gang. Nur die vorwaltende glasige Grundmasse analysirt.

2) Von gaarem Gang; glasige Grundmasse mit steinigen und krystallinischen Ausscheidungen. *a*) Glasige Grundmasse. *b*) Krystallinische Masse.

3) Von halbirtem Gang; ähnlich beschaffen. *a*) Glasige Grundmasse. *b*) Krystallinische Ausscheidungen.

4) Von sehr gaarem Gang; steinige und krystallinische grüne Schlacke.

5) Von gaarem Gange. Steinige und krystallinische Schlacke wie No. 4; mit einzelnen Krystallen.

6) Gaarschlacke, von C. Bromeis untersucht [1]).

7) Schlacke von sehr rohem Gang; leberbraun, steinig, krystallinisch, mit einzelnen Krystallen.

	1.	2.		3.	
		a.	*b.*	*a.*	*b.*
Kieselsäure	39,99	41,08	41,41	39,19	39,03
Thonerde	5,88	10,88	10,56	9,52	9,75
Manganoxydul	25,04	20,57	20,66	23,88	21,97
Eisenoxydul	4,03	1,69	1,42	3,20	4,35
Kalkerde	20,56	23,76	25,31	24,19	24,39
Talkerde	2,41	0,58	0,42	0,62	0,64
	97,91	98,56	99,76	100,60	100,13.

	4.	5.	6.	7.
Kieselsäure	41,49	42,64	43,58	38,58
Thonerde	4,96	6,58	5,12	11,27
Manganoxydul	24,85	21,65	22,18	24,53
Eisenoxydul	0,44	1,02	5,83	3,25
Kalkerde	26,66	25,35	20,00	21,55
Talkerde	1,10	0,34	2,18	0,82
	99,50	97,58	Ċa 1,11	100.
			100.	

Eine Vergleichung dieser Resultate lehrt, daſs *die Zusammensetzung der glasigen und der steinigen*, d. h. *der*

1) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1842. S. 803.

Digitized by Google

amorphen und krystallinischen Schlacke dieselbe ist. Da die am deutlichsten krystallinischen Parthien, die sich, wo der Raum dazu vorhanden war, zu Krystallen ausbildeten, identisch sind mit dem amorphen Glase, so muſs auch letzteres eine bestimmte Verbindung seyn.

Untersuchen wir daher, welcher Art diese letztere seyn kann, so finden wir zwischen dem Sauerstoff der Basen $\dot{\mathrm{R}}$ ($\dot{\mathrm{Mn}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}$, $\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}$), der Thonerde (diesen $=1$ gesetzt) und der Kieselsäure folgende Verhältnisse:

	$\dot{\mathrm{R}}$.	:	$\dddot{\mathrm{Al}}$.	:	$\dddot{\mathrm{Si}}$.
1)	4,85	:	1	:	7,6
2*a*)	2,35	:	1	:	4,2
2*b*)	2,5	:	1	:	4,36
3*a*)	2,97	:	1	:	4,6
3*b*)	2,87	:	1	:	4,46
4)	5,92	:	1	:	9,3
5)	4,04	:	1	:	7,21
6)	5,36	:	1	:	9,5
7)	2,4	:	1	:	3,8.

Der zwischen 5 und 11 Proc. schwankende Gehalt an Thonerde macht es nicht unwahrscheinlich, daſs dieselbe als elektro-negativer, die Kieselsäure ersetzender Bestandtheil auftritt. Nimmt man, wie v. Bonsdorff, und neuerlich Scheerer es an Mineralien zu beweisen gesucht haben, $2\dddot{\mathrm{Si}} = 3\dddot{\mathrm{Al}}$ an, so hat man folgende Sauerstoffverhältnisse von $\dot{\mathrm{R}}$ und ($\dddot{\mathrm{Si}}+\dddot{\mathrm{Al}}$):

	$\dot{\mathrm{R}}$.	:	($\dddot{\mathrm{Si}}+\dddot{\mathrm{Al}}$).		
1)	4,85	:	8,26 = 1	:	1,8
2*a*)	2,35	:	4,86 = 1	:	2,0
2*b*)	2,5	:	5,02 = 1	:	2,0
3*a*)	2,97	:	5,26 = 1	:	1,8
3*b*)	2,87	:	5,12 = 1	:	1,8
4)	5,92	:	9,96 = 1	:	1,7
5)	4,04	:	7,87 = 1	:	1,9
6)	5,36	:	10,16 = 1	:	1,9
7)	2,4	:	4,46 = 1	:	1,9.

Digitized by Google

Hieraus möchte wohl hervorgehen, daſs das unter dieser Annahme immer wiederkehrende Sauerstoffverhältniſs = 1 : 2 ist, daſs diese Schlacken Bisilicate (Aluminate) sind,

$$\dot{R}^3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Al}^2 \\ \ddot{Si}^2 \end{matrix} \right. \text{ oder } \left. \begin{matrix} \dot{Mn}^3 \\ \dot{Ca}^3 \\ \dot{Mg}^3 \\ \dot{Fe}^3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ddot{Si}^2 \\ \dddot{Al}^2 \end{matrix} \right.$$

Es hat nun allerdings nicht den Anschein, als sey ihre Krystallform die des Augits, indessen abgesehen von dem Mangel an hinreichender Charakteristik jener, könnte die Verbindung $\dot{R}^3 \ddot{Si}^2$ wohl dimorph seyn.

Ganz übereinstimmend im Aeuſsern mit vielen dieser Mägdesprunger Schlacken erscheint eine Blauofenschlacke von Louisenthal im Gothaischen, welche Credner beschrieben hat [1]). Sie war bei einer mit Holzkohlen verschmolzenen Beschickung von manganhaltigen Brauneisensteinen von Friedrichsrode, Schmalkalden und Kamsdorf gefallen. Sie ist sehr leichtflüssig und zeichnet sich durch ihren Baryt- und Schwefelgehalt, von Schwerspath herrührend, aus, wiewohl sie, nach Credner's Versuchen, kein Schwefelbaryum, sondern Schwefelmangan zu enthalten scheint. Auch diese Schlacke wird durch Begieſsen mit Wasser zu einem weiſsen Bimsstein. An der Luft oder in Berührung mit kaltem Eisen erstarrt sie zu einem kolophoniumbraunen durchsichtigen Glase. Geschieht dieſs aber langsam, auf dem gleichzeitig abgelassenen Eisen, so bilden sich darin Kugeln von blättrig strahligem Gefüge und einzelne Krystalle, beide von hellgrüner Farbe. Erkaltet sie endlich möglichst langsam, in einer Grube von Kohlenlösche, so wird sie ganz und gar steinig, blättrigstrahlig und graugrün.

Die Krystalle, welche zum Theil in Höhlungen frei hervortreten, erscheinen theils als würfelähnliche quadratische Prismen und Tafeln, deren spec. Gew. = 3,11 bis 3,17, und welche an der Luft allmälig braun anlaufen, theils, obwohl seltener, als rhombische Prismen mit Zuschärfungsflä-

1) Leonhard's Jahrb. f. Min. 1837. S. 647.

chen auf den stumpfen Seitenkanten. Beide Arten sind von gleicher Farbe, die letztere etwas heller.

Credner untersuchte:

a) die braune glasige Schlacke; *b*) eben solche, bei gröſserem Zusatz eines im Dolomit brechenden Brauneisensteins vom Hirschberg bei Schmalkalden gefallen; *c*) die quadratischen Prismen aus der zu *a* verwandten Schlacke.

	a.	*b.*	*c.*
Kieselsäure	36,63	38,54	37,22
Thonerde / Eisenoxydul	4,85	3,13	3,74
Manganoxydul	19,05	11,20	20,51
Kalkerde	25,92	29,93	27,07
Talkerde	4,71	9,17	2,84
Baryterde	7,59	7,91	8,26
Kali	etwas	—	—
Schwefel	0,32	0,90	0,33
Phosphorsäure	etwas	—	—
	99,07	100,78	99,97.

Durch diese Untersuchungen bestätigt sich zunächst das von mir im Vorhergehenden erhaltene Resultat, die gleiche Zusammensetzung der amorphen und krystallinischen Schlacke betreffend. Auch die Zusammensetzung nähert diese Schlakken den Mägdesprunger in hohem Grade, indem nur der bedeutende Barytgehalt einen Unterschied macht.

Berechnet man *a* und *c*, so findet man, daſs der Sauerstoff der Basen zu dem der Thonerde und Kieselsäure ziemlich nahe $= 2 : 3$ ist, so daſs sie dieselbe Sättigungsstufe bilden, wie die sogleich zu beschreibende zerfallende Schlacke des Hohofens von Mägdesprung.

Von gleicher Natur scheint eine Schlacke vom Hohofen von Weiks bei Merthyr-Tydvil zu seyn, welche in einer dichten, grünen, steinigen Grundmasse 4- und 8seitige Prismen enthält, die nach Berthier (*Chimie minerale, II, p.* 227) aus $\dddot{S}i$ 40,3, $\dddot{A}l$ 14,0, $\dot{C}a$ 35,0, $\dot{M}g$ 5,7, $\dot{F}e$ 1,6

Mn 1,9 bestehen. Der Sauerstoff der Basen R ist hier $=12,8$; der der Kieselsäure $+\frac{2}{3}$ der Thonerde $=25,4$; also $=1:2$.

Zerfallende Schlacke.

Es ist eine Eigenthümlichkeit gewisser Hohofenschlacken, daſs sie *nach dem Erstarren* in lebhafte Bewegung gerathen, und dabei entweder krystallisiren oder zu einem lockeren Pulver zerfallen. Diese merkwürdige Erscheinung ist zuerst von Zincken beobachtet und näher beschrieben worden [1]).

»Wenn sich,« sagt Derselbe, »bei dem Hohofenproceſs zu Mägdesprung im Vorheerde Schlackenknoten bildeten, und noch weich herausgezogen wurden, so dringen beim Zerschlagen der noch dunkel rothglühenden Stücke aus der ganzen Bruchfläche unter deutlichem Erglühen und mit groſser Schnelligkeit eine Menge Krystalle heraus, die jedoch nie so vollkommen scharf ausgebildet sind, wie die in den Höhlungen der Schlacken entstandenen. Die Bruchfläche der glühend zerschlagenen Schlacken ist nach dem Erkalten schwarz geworden, die der kalt zerschlagenen bleibt grün, was von der höheren Oxydation des Manganoxyduls herrührt. Diese Erscheinungen treten aber nur bei sehr gaarem Gange des Ofens ein, und auch nicht bei jeder Beschickung. Die Erscheinung ist ganz analog der von Marx bemerkten Krystallbildung des geschmolzenen und an der Oberfläche schon erstarrten essigsauren Natrons.«

Auf ein damit im nahen Zusammenhange stehendes Phänomen bin ich gleichfalls von Hrn. Oberbergrath Zincken aufmerksam gemacht wurden, der dasselbe zu verschiedenen Zeiten beobachtet hat.

Die vollkommen glasige Schlacke des Mägdesprunger Hohofens, wenn sie längst fest geworden und so weit abgekühlt ist, daſs man sie fast mit der Hand berühren kann, decrepitirt bisweilen mit groſser Lebhaftigkeit, jedoch nur mit schwachem Geräusch, und zerfällt zu einem Pulver, an

1) Erdmann's Journ. f. techn. u. ökonom. Chem., II, S. 394.

dem man keine regelmäſsige Form der Theilchen wahrnehmen kann. Oft bleiben Kernstücke unzersprengt zurück. Diese haben ein emailartiges blaugrünes Ansehen und glänzenden glasigen Bruch.

Hrn. Hüttenmeister **Bischof** in Mägdesprung verdanke ich folgende Notiz über diese während der zuletzt beendigten Campagne einmal bemerkte Erscheinung.

Nach einer einige Tage zuvor stattgefundenen Abräumung der Rast hatte sich im unteren Theile des Ofenschachtes etwas Frischeisen angesetzt, zu dessen Wegräumung das Erzquantum vermindert wurde, was einen sehr gaaren Gang zur Folge hatte. Eine Portion Schlacke war seitwärts vom Abstich in eine Grube gelaufen, und darin langsam erstarrt. Sie erschien etwas porös mit schmutziggrünen Krystallen in einer bräunlichen Grundmasse. Nachdem sie längst zu glühen aufgehört, fing sie an, von auſsen sehr lebendig zu Pulver zu zerfallen, indem sie gleich einem Ameisenhaufen in Bewegung gerieth. Diese Veränderung zeigte sich zuerst an der Grundmasse, welche ein feines hellgelbes Pulver bildete, während die einzeln herausfallenden Krystalle sich dann gleichfalls in ein eben solches von grünlicher Farbe verwandelten. Nach Verlauf von etwa sechs Stunden hatte die ganze erwähnte Schlackenmasse die Verwandlung erfahren, so daſs nur einzelne Theile fest geblieben waren.

Untersucht wurden: 1) eine dichte steinige Probe von hellgrüner Farbe; 2) und 3) das durch das Zerlaufen der Schlacke selbst entstandene grobe gelbliche Pulver.

Alle diese Proben waren von früheren Vorkommen.

	1.	2.	3.
Kieselsäure	36,22	36,17	36,12
Thonerde	8,14	8,17	6,15
Manganoxydul	23,52	20,74	26,94
Eisenoxydul	2,14	2,33	1,60
Kalkerde	28,01	31,73	28,22
Talkerde	1,92	0,53	0,92
Schwefel		0,65	
	99,95	100,32	99,95 [1]).

1) No. 1 und 3 sind von Hrn. **Rienecker**, No. 2 von Hrn. **Pearce** in meinem Laboratorio untersucht.

Digitized by Google

Hier ist das Sauerstoffverhältniſs:

	$\dot{R}$.		$\dddot{Al}$.		$\dddot{Si}$.
In 1)	$=3,8$	:	1	:	4,98
- 2)	$=3,78$	:	1	:	4,93
- 3)	$=5,15$	:	1	:	6,54

so daſs 1 und 2 bei der Annahme von $4:1:5 = 4\dot{R}^3\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$ seyn würden. Setzt man aber $3\dddot{Al} = 2\dddot{Si}$, so hat man:

	$\dot{R}$.		$\dddot{Si}+\dddot{Al}$.				
In 1)	$=3,8$	:	5,64	$=$ 1	:	1,49
- 2)	$=3,78$	:	5,59	$=$ 1	:	1,48
- 3)	$=5,15$	:	7,2	$=$ 1	:	1,40

oder fast das Verhältniſs $1:1,5 = 2:3$, so daſs diese Schlacken Halbsilicate (Aluminate), $\dot{R}^2 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si} \\ \dddot{Al} \end{matrix} \right.$ oder $\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + \dot{R}^3\dddot{Si}$ zu seyn scheinen.

Ferner habe ich eine Probe der zerfallenen Schlacke von der letzten Ofencampagne untersucht, wozu Hr. Bischof mir das Material mittheilte. Die Analyse gab:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	35,37		18,38
Thonerde	6,02		2,81
Eisenoxydul	1,26	0,28	
Manganoxydul	20,52	4,59	
Kalkerde	35,90	10,21	15,5
Talkerde	0,83	0,33	
Baryterde	0,06	0,00	
Kali	0,58	0,08	
Schwefelcalcium	0,70		
	101,24		

Wird $3\dddot{Al} = 2\dddot{Si}$ gesetzt, so ist das Sauerstoffverhältniſs von Basis und Säure $=1:1,3$. Setzt man dasselbe $=1:1\frac{1}{3}$, so ist diese Schlacke $=\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{R}^3\dddot{Si}$.

Digitized by Google

Man sieht also, daſs die gewöhnliche Schlacke ein Bisilicat ist, die zerfallende aber neben diesem noch Singulosilicat enthält. Vielleicht ist die Sonderung in diese beiden die Ursache jenes eigenthümlichen Phänomens.

Wie nahe übereinstimmend die Natur aller Schlacken ist, welche in sehr entfernten Orten unter ähnlichen Verhältnissen fallen, dazu liefern die lombardischen Eisenhütten einen weiteren Beleg. Bei Pisogna am Lago Iseo wird aus einem an Mangan reichen Spatheisenstein in Blauöfen weiſses Roheisen (zum Theil Spiegeleisen) erblasen. Die Schlacke ist sehr dünnflüssig, und wird beim Erkalten dicht, steinig und hell olivengrün. Mit Chlorwasserstoffsäure gelatinirt sie. Nach Audibert [1]) enthielt eine Probe:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	43,6		22,65
Thonerde, Eisenoxydul	Spuren		
Manganoxydul	26,3	5,89	13,09
Kalkerde	17,0	4,83	
Talkerde	4,8	1,89	
Baryterde	4,6	0,48	
Schwefel	1,0		
	97,3.		

Auch hier ist die Verbindung so ziemlich $=\dot{R}^2\dddot{Si}$.

II. **Schlacke von Olsberg bei Bigge in Westphalen.**

An dem genannten Orte verschmilzt man Roth- und Brauneisenstein von Brilon und aus der Umgegend mit heiſsem Winde. Die Schlacke ist hellgrau, durchaus krystallinisch und zum Theil ausgezeichnet krystallisirt. Noeggerath hat sie zuerst beschrieben [2]). Die Krystalle ha-

1) *Ann. des Mines, IV, Sér. I, p.* 613.

2) *Compt. rend., T. X, p.* 897. Auch Journ. f. pract. Chemie, Bd. 20, S. 501.

ben die Form des Augits, ein rhombisches Prisma von 87° und 93°, oft von einem augitartigen Flächenpaar in der Endigung zugeschärft. Sie sollen zuweilen von der Gröſse eines Zolls vorkommen.

Das spec. Gewicht ist =3,024.

Diese Schlacke wird von Säuren nur wenig angegriffen. Sie wurde durch Glühen mit kohlensaurem Natron zerlegt.

1) Ist das Mittel mehrerer Versuche von mir mit der krystallinischen Grundmasse; 2) ist eine Analyse der Krystalle, von Percy, und 3) eine der krystallinischen Masse, von Forbes [1]).

	1.	2.	3.
Kieselsäure	55,25	53,37	53,76
Thonerde	5,71	5,12	4,76
Kalkerde	27,60	30,71	29,48
Talkerde	7,01	9,50	9,82
Manganoxydul	3,16	1,41	1,30
Eisenoxydul	1,27	0,95	1,48
	100	100,06	100,60

Die Sauerstoffproportionen sind:

	$\dot{R}$.	: $\dddot{Al}$.	: $\dddot{Si}$.
In 1)	=11,6	: 2,66	: 28,71
- 2)	=12,8	: 2,8	: 27,72
- 3)	=12,87	: 2,22	: 27,93.

Setzt man auch hier $3\dddot{Al}=2\dddot{Si}$, so erhält man:

	$\dot{R}$.	: $\dddot{Si}+\dddot{Al}$.	
In 1)	=11,6	: 30,48	= 1 : 2,63
- 2)	=12,8	: 29,59	= 1 : 2,31
- 3)	=12,87	: 29,41	= 1 : 2,29.

Wenn man sich erlauben darf, das Mittel, nämlich $1 : 2\frac{1}{2}$,

1) *On crystalline Slags, by* John Percy. *Report of the sixteenth meeting of the British Association for the Advancement of Science held at Southampton in Septbr.* 1846.

zu nehmen, so ist diese Schlacke $=\dot{R}^6 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si}^3 \\ \dddot{Al}^3 \end{matrix} \right.$, d. h. eine Verbindung von Bisilicat (Aluminat) und Trisilicat (Aluminat) in solchem Verhältniſs, daſs beide gleichviel Basis enthalten,

$$\dot{R}^3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si}^2 \\ \dddot{Al}^2 \end{matrix} \right. + 3\dot{R} \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si} \\ \dddot{Al} \end{matrix} \right.$$

An diese Schlacke reiht sich eine andere, welche beim Ausbrechen des Hohofens von Oberweiler im Breisgau im Gestell sich vorfand, und die von Walchner beschrieben und untersucht wurde [1]). Sie ist gleichfalls grauweiſs, glasglänzend, durchscheinend, vollkommen blättrig und dem Tafelspath ($\dot{C}a^3 \dddot{Si}^2$) höchst ähnlich. Von Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt.

		Sauerstoff.		
Kieselsäure	49,734		25,84	29,49
Thonerde	7,820		3,65	
Kalkerde	40,786	11,60		11,67
Eisenoxydul	0,308	0,07		
	98,648.			

Sie ist daher, da der Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{Si} = 3,2 : 1 : 7,0$ ist, entweder als $3\dot{C}a^3\dddot{Si}^2 + \dddot{Al}\dddot{Si}$, oder, da $\dot{R} : \dddot{Si} + \dddot{Al} = 1 : 2,42$, gleich der von Olsberg als

$$\dot{C}a^3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si}^2 \\ \dddot{Al}^2 \end{matrix} \right. + 3\dot{C}a \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si} \\ \dddot{Al} \end{matrix} \right.$$

anzusehen.

III. Hohofenschlacke von Ilsenburg am Harz.

Die untersuchte Schlacke, bei gaarem Ofengange gefallen, hat die normale Beschaffenheit einer Hohofenschlacke von der Erzeugung grauen Roheisens mit Holzkohlen. Sie ist glasig, grau, hie und da bläulich, in dünnen Splittern

1) Schweigg. Journal, Bd. 47, S. 245.

Digitized by Google

durchsichtig, wird aber durch langsames Erkalten steinig und graugelb, und aus dieser Masse treten hie und da sechsseitige Tafeln mit abgestumpften Kanten hervor. Sie wird von Säuren nicht gut zersetzt. Dr. Wolcott Gibbs hat in meinem Laboratorio eine Probe der glasigen Masse untersucht, und darin gefunden:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	59,65		31,0
Thonerde	5,54		2,58
Eisenoxydul	2,64	0,58	
Manganoxydul	0,99	0,22	9,12
Kalkerde	27,79	7,90	
Talkerde	1,09	0,42	
	97,70.		

Der Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ verhält sich hier zu dem der Kieselsäure und Thonerde = 10 : 36. Sind die fehlenden 2,3 Procent, wie man glauben darf, Basis, so dürfte diese Schlacke ein Trisilicat (Aluminat) $\dot{R} \left\{ \begin{matrix} \dddot{Si} \\ \dddot{Al} \end{matrix} \right.$ seyn.

Es scheint mir diese Schlacke identisch zu seyn mit derjenigen, welche F. Koch mit dem Namen *Kieselschmelz* bezeichnet, und krystallographisch so schön beschrieben hat [1]). Ihre Krystalle gehören dem 2- und 2gliedrigen System an, und haben zur Grundform ein Rhombenoctaëder, dessen Flächen gegen die Axe *c* unter 19° 28′ 17″ geneigt sind. Sehr häufig aber tritt die Abstumpfung seiner Seitenkanten, das erste zugehörige Paar, $a : b : \infty c$, als ein rhombisches Prisma von 120° und 60° auf, mit dem dritten Paar $a : c : \infty b$, als eine Zuschärfung auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt. Statt dieses letzteren erscheint auch das zweite Paar $b : c : \infty a$, oder die Abstumpfung der schärferen Endkanten der Grundform, welche durch Ausdehnung der Krystalle in der Axenrichtung *b* ein Prisma

1) F. Koch, Beiträge zur Kenntniſs krystallinischer Hüttenproducte. Göttingen 1822.

Digitized by Google

von 109° 28′ (dem Octaëderwinkel) und 70° 32′ bildet. Wenn das erste Paar ($a : b : \infty c$) mit der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten ($b : \infty a : \infty c$) und der geraden Endfläche in Combination tritt, so bildet diese Schlacke reguläre 6seitige Prismen, deren Endkanten abgestumpft werden durch Flächen eines Rhombenoctaëders aus der Seitenkantenzone des Hauptoctaëders $\left(\text{d. h. was } a : nc \text{ oder } \frac{1}{n}c \text{ ist}\right)$ und durch die eines Flächenpaares aus der Zone des zweiten zugehörigen Paares $\left(b : \frac{1}{n}c : \infty a \text{ oder } b : nc : \infty a\right)$ [1]). Eine solche Combination scheint die vorliegende der Ilsenburger Schlackenkrystalle zu seyn.

Nach Koch besteht der Kieselschmelz aus:

Kieselsäure	57,82
Thonerde	6,91
Eisenoxydul	0,18
Manganoxydul	1,86
Kalkerde	26,11
Talkerde	3,96
	96,84 [2]).

Der über 3 Proc. betragende Verlust erlaubt zwar keine genauere Berechnung; allein verglichen mit der Analyse der Ilsenburger Schlacke ergiebt sich wohl die Uebereinstimmung beider, die ohne Zweifel Trisilicate sind.

Wir reihen dem Vorstehenden noch einige Resultate der Untersuchung krystallisirter Hohofenschlacken an, die in der angeführten Abhandlung von Percy enthalten sind.

IV.

1) Nach Hausmann (*De usu exper. metallurg. ad disquis. geol. adjuv.*, Götting. gel. Anz. 1837. 50) ist die Form ähnlich der des Nephelins. Aber die Mischung ist von der dieses Minerals weit verschieden.

2) Nach einer Correction der erhaltenen Resultate.

IV. Folgende Schlacken waren von gleicher Beschaffenheit.

1) und 2) Von Dudley. Bei heiſsem Winde erblasen.

3) Von Blackwells Werken zu Russells-hall bei Dudley. Bei fehlerhaftem Ofengange, durch Unterbrechung des Windstroms.

4) Ebendaher.

5) Von Philip William Wednesbury Oak Werken bei Tipton. Bei kaltem Winde erblasen.

6) Von dem Hohofen la Providence zu Marchienne bei Charleroy in Belgien; mit heiſsem Winde.

Die Krystalle dieser Schlacken sind quadratische Prismen, oft mit gerader Abstumpfung der Seitenkanten. Die Härte ist bei allen fast =6; das spec. Gewicht =2,9. Eine weitere Charakteristik ist nicht angegeben.

Von Chlorwasserstoffsäure werden sie sämmtlich leicht zersetzt.

	1. *P.*	2. *P.*	3. *P.*	4. *F.*	5. *F.*	6. *P.* [1]).	
Kieselsäure	38,05	38,76	37,63	37,91	39,52	42,06	
Thonerde	14,11	14,48	12,78	13,01	15,11	12,93	
Kalkerde	35,70	35,68	33,46	31,43	32,52	32,53	
Talkerde	7,61	6,84	6,64	7,24	3,49	1,06	
Manganoxydul	0,40	0,23	2,64	2,79	2,89	2,26	
Eisenoxydul	1,27	1,18	3,91	0,93	2,02	4,94	
Kali	1,85	1,11	1,92	2,60	1,06	2,69	
Schwefelcalcium	0,82	0,98	0,68	3,65	2,15	1,03	
	99,81	99,26	99,66	99,56	98,76	0,31	$\dddot{Al}^2 \dddot{P}^3$
						99,81.	

Die Sauerstoffverhältnisse sind hier folgende:

	$\dot{R}$	:	$\dddot{Al}$	:	$\dddot{Si}$					
1)	=13,66	:	6,59	:	19,76	=2,07	:	1	:	3,00
2)	=13,63	:	6,76	:	20,14	=2,01	:	1	:	2,98
3)	=13,77	:	5,97	:	19,55	=2,3	:	1	:	3,27
4)	=12,90	:	6,07	:	19,69	=2,12	:	1	:	3,24
5)	=11,78	.	7,05	:	20,53	=1,67	:	1	:	2,91
6)	=11,63	:	6,04	:	21,84	=1,92	:	1	:	3,61.

1) P. = Percy, F. = Forbes.

Das Mittel ist $=2{,}01 : 1 : 3{,}17$, wofür man wohl $2 : 1 : 3$ setzen darf. Wird die Thonerde hier bei ihrem einfachen Verhältniſs zu den übrigen Basen gleichfalls als Basis betrachtet, so führt jenes Verhältniſs zu dem Ausdruck

$$2\dot{R}^3\dddot{Si} + \ddot{Al}\dddot{Si}.$$

Unter den Mineralien sind es der sogenannte derbe Gehlenit, eine wenig bekannte Substanz, und der Humboldtilith (Melilith), welche denselben Ausdruck haben; nur enthält der letztere neben Thonerde noch Eisenoxyd, und neben wenig Kali eine gröſsere Menge Natron.

V. Schlacke von Oldbury,

von einem mit heiſsem Winde betriebenen Hohofen des Hrn. Dawes. Sie bildet dünne rechtwinklig vierseitige Tafeln, die vielleicht dem viergliedrigen System angehören. Sie sind weiſs und durchscheinend. Ihre Härte ist die der zuvor erwähnten Schlacken.

Das Mittel dreier Analysen von Percy war:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	28,32		14,71
Thonerde	24,24		11,33
Kalkerde	40,12	11,27	
Talkerde	2,79	1,08	
Manganoxydul	0,07	0,01	12,53
Eisenoxydul	0,27	0,06	
Kali	0,64	0,11	
Schwefelsaurer Kalk	0,26		
Schwefelcalcium	3,38		
	100,09.		

Die Sauerstoffproportionen von $\dot{R}$, $\ddot{Al}$ und $\dddot{Si}$ sind hier $=1{,}1 : 1 : 1{,}3 = 3 : 3 : 4$, so daſs diese Schlacke sehr gut durch

$$3\dot{R}^3\dddot{Si} + \ddot{Al}^3\dddot{Si},$$

repräsentirt wird. Dieſs ist aber die Zusammensetzung des *Gehlenits*, wie sie meine neuesten Versuche ergeben haben [1]).

1) Drittes Suppl. zu meinen Handwörterb. des chem. Theils der Min. S. 47.

In der Härte und der Krystallform stimmt diese Schlacke gewiſs mit demselben überein.

VI. Schlacke von L'Esperance bei Seraing unweit Lüttich,

bei heiſsem Winde erblasen. Braun, porös, undeutlich krystallinisch.

Die Analyse von Forbes gab:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	55,77		28,97
Thonerde	13,90		6,40
Kalkerde	22,22	6,24	
Talkerde	2,10	0,81	
Manganoxydul	2,52	0,56	8,39
Eisenoxydul	2,12	0,48	
Kali	1,78	0,30	
	100,41.		

Das Sauerstoffverhältniſs ist hier $=1,3:1:4,5=8:6:27$ $=\dot{R}^6$, $\ddot{Al}^2$, $\dddot{Si}^9$, woraus man nur die sehr zusammengesetzte Formel:

$$2\dot{R}\,\dddot{Si}+\ddot{Al}\dddot{Si}^2$$
$$+2\dot{R}^3\dddot{Si}^2+\ddot{Al}\dddot{Si}$$

ableiten könnte.

XI. *Ueber die salpetrichtsauren Salze; von N. W. Fischer.*

Erster Artikel.

Darstellung und qualitatives Verhalten.

Als ich im J. 1830 mit der Untersuchung dieser Salze mich beschäftigte, und eine vorläufige Notiz darüber in diesen Annalen, Bd. 21, S. 160, mittheilte, hatte ich nach der An-

Digitized by Google

sicht aller meiner Vorgänger diese Salze als Stickoxydverbindungen bezeichnet. Bald darauf wurden sie jedoch von Mitscherlich in seinem Lehrbuch der Chemie vom Jahr 1831 als salpetrichtsaure Salze erkannt. Aus Verdruſs über meinen Irrthum, und daſs ich nicht darauf aufmerksam gemacht worden bin, habe ich von der schon vorgerückten Arbeit nichts weiter bekannt gemacht. Indem ich mich aber bei Gelegenheit der neulichen Untersuchung des Braunauer Meteoreisens an das zu jener Zeit dargestellte Kobaltsalz erinnerte, worauf ich das Verfahren gegründet, Kobalt von Nickel zu scheiden (S. diese Annal., Bd. 73, S. 477) entschloſs ich mich, die Untersuchung dieser Salze von Neuem vorzunehmen, deren Ergebnisse ich um so mehr mittheilen zu dürfen glaube, als, so viel mir bekannt, seit jener Zeit nichts Erhebliches über diese interessante Gattung von Salzen bekannt geworden ist.

1) Salpetrichtsaures Kali.

Wie bekannt, wird dieses Salz aus dem salpetersauren durch Glühen dargestellt; aber das geglühte Salz enthält zugleich salpetersaures und freies Kali wie stark oder schwach auch das Glühen war, nur wird im ersten Falle die Menge des salpetersauren geringer als im letzten, dagegen das freie Kali mehr im ersten als im letzten Fall mit dem salpetrichtsauren Kali verbunden seyn. Um es nun rein darzustellen habe ich folgendes Verfahren angewandt. Die stark geglühte Salzmasse wurde in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit nach 24 Stunden von dem herauskrystallisirten Salpeter abgegossen, das in derselben enthaltene freie Kali mit sehr verdünnter Essigsäure — destillirtem Essig — neutralisirt, in eine Flasche gegossen, und das doppelte Volum, 90 Proc., Weingeist zugesetzt und damit geschüttelt. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens hatte sich auf den Boden der Flasche krystallisirter Salpeter, über diesem eine gelbliche ölige Flüssigkeit, und über dieser eine farblose wäſsrige abgeschieden. Die letzte enthält das essigsaure Kali in wäſsrigem

Weingeist die erste das salpetrichtsaure Kali in Wasser gelöst. (Die Anziehung dieses Salzes zum Wasser ist so stark, daſs der Weingeist von der angegebenen Concentration es nur bis zu einem bestimmten Verhältniſs zu entziehen vermag). Unter einer Glocke zugleich mit Schwefelsäure krystallisirt das Salz aus der gelblichen Auflösung in undeutlichen kubischen (?) Krystallen, die schnell an der Luft zerflieſsen.

Das trockne Salz ist weiſs, die Auflösung gelblich, welches auch bei den folgenden alkalischen und alkalischerdigen Salzen der Fall ist, im Weingeist unlöslich, es wird daher durch eine gehörige Menge wasserfreien Weingeistes aus der concentrirt wäſsrigen gefällt.

2) Das Natronsalz.

Die Darstellung durch Glühen des salpetersauren Salzes. Die Zersetzung ist hier leichter als beim salpetersauren Kali. Die geglühte Masse enthält daher bei gleichem Hitzegrad mehr salpetrichtsaures Salz als beim Glühen des Salpeters, zugleich aber auch mehr freie Base.

Die Reinigung geschieht ebenfalls wie beim Kalisalz, d. h. das geglühte Salz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit von dem herauskrystallisirten salpetersauren Natron abgegossen, das saure Natron mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und mit Weingeist vermischt; aber dadurch wird das Salz noch nicht ganz rein erhalten. Durch den Weingeist nämlich wird zwar der gröſste Theil des salpetersauren und essigsauren Natrons als krystallinisches Pulver abgeschieden, aber die darüber stehende Flüssigkeit — hier bildet sich nur eine — enthält mit dem salpetrichtsauren Natron zugleich eine geringe Menge salpetersaures und essigsaures. Um das Salz rein zu erhalten, muſs die weingeistige Lösung zur Trockne verdampft und einige Tage lang der Luft ausgesetzt werden. Das salpetrichtsaure Salz zerflieſst dann durch die angezogene Feuchtigkeit der Luft, und wird von dem salpetersauren und essigsauren abgegossen. Durch Schwefelsäure getrocknet, stellt sich das Salz kry-

stallinischer dar. Wie angegeben, zerflieſst es zwar ebenfalls an der Luft, aber weit langsamer als das Kalisalz, von dem es sich besonders durch die Auflöslichkeit im Weingeist unterscheidet.

3) Das Barytsalz.

Zur Reindarstellung aus dem geglühten salpetersauren Salz wird die freie Baryterde aus der Auflösung der geglühten Salzmasse durch hineingeleitete Kohlensäure abgeschieden, das Filtrat zur Trockne abgedampft, in der geringsten Menge Wasser gelöst und die doppelte Menge Weingeist zugesetzt, wodurch der gröſste Theil des salpetersauren Salzes abgeschieden wird. Die geringe Menge dieses Salzes, welche noch mit dem salpetrichtsauren in dem wäſsrigen Weingeist geblieben, krystallisirt aus der Auflösung beim gelinden Verdampfen.

Dieses Salz krystallisirt in zwei Formen: als sehr feine Nadeln — sechsseitige reguläre Prismen — und als kurze dicke Säulen des isoklinischen 2- und 2gliedrigen Systems, rhombische Prismen von $71\frac{3}{4}°$ mit der Basis [1]). Es ist vollkommen luftbeständig, im Wasser leicht auflöslich und auch im Weingeist von der angegebenen Concentration.

4) Das Strontiansalz.

Die Reindarstellung aus dem durch's Glühen zersetzten salpetersauren Salz wird ganz so wie beim Barytsalz bewirkt, nur muſs hier die weingeistige Lösung weit mehr verdampft, werden, um alles salpetersaure Salz abzuscheiden.

Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln, die fächerartig auseinandergehen, es zieht die Feuchtigkeit aus der Luft an und zerflieſst sehr langsam in feuchter Luft, in trockner hingegen wird es nur feucht, ohne zu zerflieſsen. Daher es, in einem flachen Gefäſse der Luft ausgesetzt, nach dem hygroskopischen Zustande derselben bald zerflossen, bald

1) Die nähere Bestimmung der Krystallisation dieses Salzes, so wie die von 8, 9, 10 und 11, habe ich der Güte des Hrn. Prof. Frankenheim zu verdanken.

krystallisirt erscheint. Was auch, wie bekannt, bei einigen anderen Salzen der Fall ist.

5) Das Kalksalz.

Dieses wird zwar ebenfalls aus dem geglühten salpetersauren erhalten, aber die Reindarstellung ist dabei so schwierig, daſs ich zur Darstellung desselben das Verfahren angewandt habe, durch welches die folgenden Salze allein dargestellt werden können, nämlich durch Anwendung des salpetrichtsauren Silberoxyds. Zu diesem Ende wurde das Silbersalz in siedendes Wasser aufgelöst und die Lösung mit einem Ueberschuſs von Kalkwasser vermischt. Die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Silberoxyd abgegossen, enthält die salpetrichtsaure Kalkerde aber zugleich auch, ungeachtet des im Ueberschuſs angewandten Kalkwassers noch etwas Silbersalz — weil die gebildete salpetrichtsaure Kalkerde, wie die anderen alkalischen und alkalischerdigen Salze, eine groſse Neigung hat, mit dem Silbersalz ein Doppelsalz zu bilden. — Durch Schwefelwasserstoffgas wird daher das Silber, so wie durch Kohlensäure die überschüssige Kalkerde aus der Flüssigkeit abgeschieden und das Filtrat bei gelinder Wärme verdampft.

Dieses Salz krystallisirt prismatisch, zerflieſst an der Luft und ist im wasserfreien Weingeist unlöslich.

6) Das Ammoniaksalz.

Wie schon beim vorigen Salz angegeben, kann dieses, wie alle folgenden salpetrichtsauren Salze, nicht durch Zersetzung des salpetersauren erhalten werden. Am leichtesten ist es aus dem salpetrichtsauren Silberoxyd durch Zusammenreiben mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung zu bereiten, wobei das Chlorammonium in etwas geringerer Menge angewandt wird, als zur Zersetzung alles Silbersalzes erforderlich ist; die geringe Menge Silbersalz, welche die Auflösung etwa noch enthält, wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem Filtrat, der Selbstverdunstung überlassen, krystallisirt das Salz. Es bildet nadelförmige

Digitized by Google

Krystalle, ist luftbeständig, im Wasser leicht löslich und sehr leicht schon bei gelinder Wärme zersetzbar.

7) Das Magnesiasalz.

Wird leicht durch Kochen der salpetrichtsauren Silberlösung mit kaustischer Magnesia erhalten, wobei die von dem ausgeschiedenen Silberoxyd und der überschüssigen Magnesia abgegossene Flüssigkeit ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zu behandeln ist, um das noch aufgelöste Silber zu fällen. Um das Salz aus der Auflösung im festen Zustand zu erhalten, darf hier eben so wenig wie bei der vorhergehenden Wärme angewandt werden, sondern es kann diefs nur unter einer Glocke durch Schwefelsäure bewirkt werden.

Man erhält es dann als eine blättrige Salzmasse, welche an der Luft zerfliefst, beim Erwärmen leicht zersetzt wird und in wasserfreiem Weingeist unlöslich ist.

8) Das Silbersalz.

So wenig wie die letzten zwei Salze kann auch dieses aus der salpetersauren Verbindung durch Zersetzung vermittelst der Hitze dargestellt werden. Dagegen ist es leicht zu erhalten durch's Vermischen der salpetersauren Silberoxydlösung mit der Auflösung der angegebenen salpetrichtsauren Alkalien oder alkalischen Erden. Es fällt dabei als haarförmiges Pulver nieder, und kann durch Aussüfsen mit geringen Mengen kalten Wassers von der Mutterlauge befreit werden.

Es ist als haarförmiges Pulver fast ganz weifs, nimmt aber in deutlichen Krystallen eine gelbe Farbe an, und zwar eine um so höhere, je gröfser die Krystalle. Die Form derselben ist lange Fasern, Prismen von 59° mit schiefer Endfläche, wahrscheinlich triklinisch. (Schöne, mehrere Zoll lange Nadeln kann man erhalten, wenn man die Auflösung dieses Salzes, bei erhöhter Temperatur bereitet, der Selbstverdunstung beim Ausschlufs des Lichts überläfst.)

In Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwer,

in 300 Theilen, beim Siedpunkt, ziemlich leicht auflöslich, im Weingeist unlöslich. Dem Lichte ausgesetzt oder in Berührung mit organischen Körpern, z. B. auf Papier gelegt, wird es auf der Oberfläche metallisch. Durch diese Schwerauflöslichkeit in kaltem und Leichtlöslichkeit in heiſsem Wasser ist dieses Salz leicht zu reinigen, wenn es auch durch unreines salpetrichtsaures Kali dargestellt worden ist.

Andere Metallsalze werden am leichtesten aus diesem Silbersalz dargestellt, indem die Metalle, welche das Silber auf nassem Wege zu reduciren vermögen, auf die Auflösung dieses Salzes einwirken. Doch werden dabei nur die salpetrichtsauren Salze des Zinks, Kadmiums, Bleis, Kupfers und Kobalts gebildet. Zinn, Wismuth, Quecksilber und Spieſsglanz bewirken zwar die Reduction des Silbers, ohne jedoch ein solches Salz zu bilden, und Eisen und Nickel bewirken nicht einmal die Reduction. Die Eigenschaften dieser gebildeten Metallsalze sind bei der geringen Menge, in welcher sie dargestellt worden sind, nicht näher untersucht worden. Im Allgemeinen jedoch kann angegeben werden, daſs sie krystallisirbar, luftbeständig, leicht löslich und schon bei gelinder Wärme leicht zersetzbar sind. Das Kupfer- und Bleisalz schon beim Selbstverdunsten, wobei sie in basische Salze übergehen. Das Kupfer- und Kobaltsalz ist gefärbt, erstes grün, das zweite roth, die anderen sind farblos. Das basische Kupfersalz, welches sich beim Verdunsten der grünen Auflösung des neutralen Salzes abscheidet, bildet schöne glänzende blaue Blättchen, die unlöslich sind.

Interessanter als diese einfachen Metallsalze, sind die Doppelsalze, welche einige mit dem salpetrichtsauren Kali bilden, wie dieses schon in jener Notiz, a. a. O. S. 161, erwähnt worden ist.

Zu den näher untersuchten gehören:

9) Das salpetrichtsaure Silberoxydkali.

Es wird sehr leicht dargestellt, wenn zu der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds die des salpetrichtsauren Kalis in Ueberschufs gesetzt wird. Je nachdem die Auflösungen concentrirt sind, findet entweder kein Niederschlag von dem gebildeten salpetrichtsauren Silberoxyd statt, oder wenn er anfangs erfolgte, wird er später durch einen Zusatz von salpetrichtsaurem Kali wieder aufgelöst. Sind beide Auflösungen sehr gesättigt, so erfolgt die Krystallisation des Doppelsalzes unmittelbar beim Vermischen, war dieses nicht der Fall, so erfolgt sie beim Selbstverdunsten der Flüssigkeit, die natürlich unter einer Glocke durch Schwefelsäure sehr beschleunigt wird; auch kann sie durch Wärme, aber nur bis höchstens 30° bis 40°, unterstützt werden.

Es krystallisirt *a*) in rhombischen Tafeln von etwa 50° mit der geraden Abstumpfung der spitzen Ecken und mehrerer anderer Randflächen, die theils horizontale Prismen, theils rhombische Octaëder sind. In einem der Prismen ist die Neigung 53°. *b*) in Krystallen derselben Art, aber von anderer Ausbildung, indem das Prisma von 53° vorherrscht. Es hat eine gelbliche Farbe, ist luftbeständig, erleidet schon bei gelinder Wärme eine schwache Zersetzung, indem es in Silber- und Kalisalz zerfällt; stärker erhitzt, wird das Silbersalz zersetzt, wobei sich salpetrichte Säure entwickelt und metallisches Silber zurückbleibt, zugleich mit dem unzersetzt gebliebenen Kalisalz. Bei Einwirkung des Wassers findet dasselbe wie bei der Wärme statt; es wird nämlich in die beiden Salze zersetzt, aus welchen es besteht, wobei das Wasser das Kalisalz auflöst, das Silbersalz hingegen bis auf eine sehr geringe Menge ungelöst läfst. Daher verliert das Salz beim Uebergiefsen mit Wasser seine Durchsichtigkeit und Krystallisation. Daher endlich kann dieses Salz auch nicht gebildet werden, wenn die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds oder des salpetrichtsauren Kalis sehr verdünnt angewandt wird.

Aehnliche Doppelsalze bildet das Silbersalz mit den an-

dern salpetrichtsauren alkalischen und alkalischerdigen Salzen, namentlich mit dem Natron-, Ammoniak- und Barytsalz.

10) Salpetrichtsaures Palladiumoxydulkali.

Dieses wird eben so wie das Silbersalz durch das Vermischen der Auflösung des salpetersauren Oxyduls oder Chlorürs mit der des salpetrichtsauren Kalis leicht erhalten. Sind die Auflösungen concentrirt, so fällt sogleich das gebildete Doppelsalz als ein, wenig gelbgefärbtes, weiſses krystallinisches Pulver nieder; bei verdünnten Auflösungen hingegen oder aus der Mutterlauge des gefällten erhält man es erst beim Verdunsten in schönen gelben Krystallen, was auch der Fall ist, wenn das beim Vermischen der concentrirten Auflösungen gefällte in Wasser gelöst und unter Mitwirkung von gelinder Wärme verdampft wird.

Es krystallisirt in drei Formen

a) in Prismen von $61\frac{1}{2}{}^{0}$ mit mehreren schiefen Flächen und augitartigen Zuspitzungen, und

b) in rhombischen Tafeln des triklinischen Systems mit mehreren Randflächen.

c) Die bei einem Versuch neben dem gelben erhaltenen schönen *rothen* Krystalle sind sechsseitige Prismen von nicht 60° — vermuthlich aus dem isoklinischen, rhombischen System — mit mehreren Endflächen. Die Krystalle *b* und *c* sind luftbeständig die *a* verwittern an der Luft und werden undurchsichtig.

Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, und wird beim Erhitzen eben so wie das Silbersalz zersetzt, d. h. das Palladium wird reducirt, salpetrichte Säure entwickelt und das salpetrichtsaure Kali bleibt unverändert.

11) Salpetrichtsaures Bleioxydkali.

Darstellung wie die vorigen durch Vermischen einer Bleisalzlösung mit salpetrichtsaurem Kali und Verdampfen. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, dem monoklinischen System angehörig, mit dreierlei Flächen und schief aufge-

setzten Endflächen. Es hat eine schöne orangegelbe Farbe, und ist leicht im Wasser auflöslich.

12) Salpetrichtsaures Nickeloxydkali.

Dieses bildet sehr schöne kleine Octaëder von bräunlichrother Farbe, ist im Wasser ziemlich leicht und mit grüner Farbe auflöslich, aus welcher Auflösung es sich wieder mit derselben rothbraunen Farbe und Krystallisation darstellt. Bei Mitwirkung selbst gelinder Wärme hingegen scheint es zersetzt zu werden, wenigstens kann es dann nicht mehr in diesen gefärbten Krystallen erhalten werden. Ueberhaupt hängt die Darstellung desselben von eigenen Umständen ab, die ich noch nicht habe ausmitteln können. Sie wird im Allgemeinen eben so wie die vorhergehenden durch das Vermischen einer Nickelsalzlösung mit salpetrichtsaurem Kali und Selbstverdunsten bewirkt, aber viele unter gleichen Umständen gemachte Versuche lieferten es nicht, es mochte das Nickelsalz oder das salpetrichtsaure Kali im Ueberschuſs angewandt worden seyn, und wenn es in einzelnen Fällen sich darstellte, so war es immer nur in sehr geringer Menge. Die Zersetzung beim Erhitzen findet in derselben Art wie bei den vorhergegangenen Salzen statt.

13) Salpetrichtsaures Kobaltoxydkali.

Dieses wird von allen am leichtesten und schnellsten dargestellt, indem es sich unmittelbar beim Vermischen einer Kobaltlösung mit salpetrichtsaurem Kali abscheidet.

Es bildet ein gelbes unkrystallinisches Pulver, ist im Wasser ganz unlöslich, erleidet beim Erhitzen dieselbe Zersetzung wie die vorigen, nur mit dem Unterschied, daſs der Rückstand neben salpetrichtsaurem Kali das *Superoxyd* von Kobalt enthält.

Das salpetrichtsaure Kali ist daher nicht nur ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung von $\frac{1}{10000}$ Kobalt sofort und in einer von $\frac{1}{30000}$ nach wenigen Stunden diesen gelben Niederschlag

bewirkt, sondern es eignet sich auch, wie eingangs erwähnt worden ist, zur Scheidung des Kobalts von Nickel, und wohl von allen anderen Metallen, mit denen es in einer Auflösung enthalten ist, da diese Metalle mit der salpetrichten Säure entweder keine oder eine leichtlösliche Verbindung bilden. Dazu kommt noch, daſs dieses Kobaltsalz, auch von Säuren und Ammoniak bei mittlerer Temperatur kaum angegriffen, aufgelöst wird, wodurch, wenn, um die letzten Spuren Kobalt abzuscheiden, das Filtrat von dem Niederschlag zur Trockne verdampft worden ist, die in dem Rückstand enthaltenen fremden Metalloxyde, Nickeloxyd etc. leicht davon getrennt werden können. Jedenfalls verdient es wohl einer näheren Prüfung, ob dieses Verfahren, um Kobalt von Nickel zu trennen, nicht den bisherigen sehr complicirten und weitläufigen an die Seite gesetzt, oder gar vorgezogen zu werden verdiene.

Breslau, 18. Febr. 1848.

XII. *Beiträge zur Kenntniſs des Kreatins und Kreatinins; von W. Heintz.*

In meinem Aufsatze »über das Kreatin im Harn« [1]) habe ich nachgewiesen, daſs aus dem krystallinischen Absatz, welcher erhalten wird, wenn Chlorzink zu einem alkoholischen Auszuge von eingedicktem Harn gesetzt wird, wenn derselbe nach Abscheidung des zugleich gefällten phosphorsauren Zinkoxyds mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt wird, Kreatin krystallisirt erhalten werden kann, während in der Mutterlauge neben Salmiak ein Stoff zurückbleibt, welcher mit Chlorzink einen reichlichen Niederschlag erzeugt. Die Zusammensetzung dieser Chlorzinkverbindung läſst sich nach meinen Analysen durch die Formel $C^8 H^7 N^3 O^2 + Cl Zn$ darstellen, während das reine bei 100°

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 466.

C. getrocknete Kreatin nach Liebig's und meinen Untersuchungen der Formel $C^8 H^9 N^3 O^4$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Da sich nun, wie ich in dem erwähnten Aufſatze gezeigt habe, wenn Chlorzink zu einer kochenden Lösung von Kreatin gesetzt wird, aus der Lösung die Chlorzinkverbindung abscheidet, so schloſs ich daraus, daſs diese eben Kreatin enthalte, und daſs also die Formel des hypothetischen wasserfreien Kreatins $C^8 H^7 N^3 O^2$ sey.

Dieser Schluſs ist jedoch nicht richtig. Liebig[1]) hat nämlich zu den von mir gefundenen Thatsachen einige neue hinzugefügt, welche meiner Angabe von der Zusammensetzung der Chlorzinkverbindung widersprechen. Er hat nachgewiesen, daſs wenn die aus dem Harn unmittelbar erhaltene Chlorzinkverbindung mit Bleioxydhydrat kochend zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft wird, der Rückstand aus zwei Körpern besteht, dem Kreatin und dem Kreatinin, von denen letzteres sich vom ersteren in der Zusammensetzung dadurch unterscheidet, daſs es zwei Atome Wasser weniger enthält.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper sind so abweichend, daſs, sie nicht mit einander verwechselt werden können. Das Kreatinin ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als das Kreatin; jenes reagirt in seiner concentrirten Lösung alkalisch, dieses neutral, jenes bildet mit Säuren vollkommen charakterisirte Salze, dieses wird durch Einwirkung von kochenden Säuren in Kreatinin verwandelt; jenes giebt in seiner kalten wäſsrigen Lösung mit Chlorzink versetzt sogleich einen reichlichen Niederschlag, indem sich die Chlorzinkverbindung abscheidet, während dieses sich wohl, wenn es mit Chlorzink *gekocht* wird, damit verbindet, dagegen, wenn die Lösung desselben damit nicht erhitzt, sondern der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, sich als reines Kreatin wieder abscheidet.

Alle diese Angaben von Liebig habe ich zu bestäti-

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 40, S. 288; und Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, S. 303.

gen Gelegenheit gehabt, und es ist daher der Schluſs, daſs in der Chlorzinkverbindung nicht Kreatin, sondern Kreatinin enthalten ist, als unzweifelhaft zu betrachten. Es handelt sich daher jetzt nur darum, zu entscheiden, woher das Kreatin stammt, welches man aus der unmittelbar aus dem Harn erhaltenen Chlorzinkverbindung darzustellen vermag.

Liebig giebt dafür folgende Erklärung. Er nimmt an, daſs im Harn Kreatin und Kreatinin enthalten sey, und daſs sich also aus dem eingedickten Harn nach Zusatz von Chlorzink die Verbindung dieses Körpers mit Kreatinin einerseits und andererseits Kreatinkrystalle absondern. Nach ihm ist also der krystallinische Niederschlag, welchen Chlorzink im eingedickten Harn hervorbringt, eine Mengung von Kreatininchlorzink und Kreatin, und das aus demselben abscheidbare Kreatin ist eben als solches schon darin enthalten gewesen.

Aus dem Verfolg dieser Arbeit geht jedoch unzweifelhaft hervor, daſs diese Ansicht von Liebig unrichtig ist.

Schon ehe sein »Kreatin und Kreatinin, Bestandtheile des Harns des Menschen« [1]), betitelter Aufsatz erschienen war, hatte ich einen Versuch angestellt, dessen Resultat jener seiner Ansicht offenbar direct widersprach. Dieser Versuch war folgender:

Etwa 50 Pfund Harn wurden zum Extract eingedampft und der Rückstand mit Alkohol vermischt. So blieb er einige Tage stehen. Darauf wurde filtrirt, und zu dem Filtrat eine alkoholische Lösung von Chlorzink gesetzt. Der mit Alkohol gut ausgewaschene Niederschlag wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung zur Abscheidung des Zinks mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Die filtrirte und eingedampfte Flüssigkeit setzte Krystalle von Kreatin ab, welche sich noch vermehrten, wenn Alkohol hinzugefügt wurde. Die alkoholische Mutterlauge wurde von Neuem mit Chlorzinklösung gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt. Durch Abdampfen der filtrirten Flüs-

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 40, S. 288.

sigkeit erhielt ich wieder Krystalle von Kreatin, und eine Mutterlauge, aus welcher durch Zusatz von Chlorzink ein Niederschlag erhalten wurde, der auf dieselbe Weise noch einmal behandelt von Neuem in Kreatin, und eine durch Chlorzink fällbare Mutterlauge geschieden werden konnte. Auf diese Weise gelang es mir, bei fünfmaliger Wiederholung dieser Operation, stets wieder Kreatin krystallisirt abzuscheiden, so daſs im Ganzen etwa 4,5 Grm. Kreatin gewonnen wurden, während nur noch etwa 0,25 Grm. der Chlorzinkverbindung aus der letzten Mutterlauge sich absondern lieſsen.

Dieser Versuch ergab bei mehrfacher Wiederholung stets dasselbe Resultat. Die dabei befolgte Methode ist zugleich die vortheilhafteste und einfachste zur Darstellung der gröſsten Mengen Kreatin aus dem Harn. Zur Gewinnung des Kreatinins ist dagegen nur die von Liebig angegebene Methode zur Zersetzung des Chlorzinkniederschlags anwendbar.

Es geht hieraus deutlich hervor, daſs, da man gezwungen ist, in der Chlorzinkverbindung nicht Kreatin, sondern Kreatinin anzunehmen, die Ansicht von Liebig, wonach das aus dem Chlorzinkniederschlage erhaltene Kreatin schon in demselben als solches präexistirt haben soll, unrichtig ist. Denn da bei diesen Versuchen das mit Alkohol versetzte Harnextract lange Zeit sich selbst überlassen geblieben war, so hatte das Kreatin Zeit, sich mit den dadurch abgeschiedenen Salzen zugleich abzusondern. Aus der nun filtrirten Lösung konnten sich also höchstens Spuren von Kreatin mit dem gefällten Kreatininchlorzink gemischt absetzen. Es gelang mir aber, aus dem Niederschlage 4,5 Grm. Kreatin zu erhalten, während die letzte Mutterlauge nur noch etwa 0,25 Grm. Kreatininchlorzink lieferte.

Der hieraus nothwendig zu ziehende Schluſs ist, daſs nicht allein, wie Liebig nachgewiesen hat, aus Kreatin Kreatinin dargestellt werden kann, sondern daſs es auch möglich ist, *das Kreatinin wieder in Kreatin zurückzuführen.*

Um dieſs noch anderweit zu beweisen, ferner, um wo möglich die Umstände zu ermitteln, unter welchen diese Um-

Umwandlung des Kreatinins in Kreatin gelingt, habe ich Versuche angestellt, welche ich in dem Folgenden beschreiben will.

Eine neu dargestellte, durch Umkrystallisiren gereinigte Portion des Chlorzinkniederschlags wurde durch Kochen mit Bleioxydhydrat zersetzt, der Niederschlag, nachdem er vollständig ausgewaschen war, in Salpetersäure gelöst, und das Blei mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Filtrat wurde zuerst ammoniakalisch, und darauf mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Aus dieser Lösung wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff als Schwefelzink vollständig gefällt. Der in Salzsäure gelöste Niederschlag ward mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Zinkoxyd abgeschieden, welches nach dem Glühen 1,914 Grm. reines Zinkoxyd hinterlieſs.

Die Flüssigkeit, welche Kreatin und Kreatinin enthalten muſste, wurde abgedampft, und aus der concentrirten Lösung durch Alkohol das Kreatin möglichst vollständig abgeschieden. Die Lösung, welche neben der ganzen Menge des Kreatinins noch etwas Kreatin enthielt, wurde abgedampft, bei 100° bis 110° C. getrocknet und gewogen. Der Rückstand betrug 4,134 Grm.

Wenn man annimmt, die gefundenen 1,914 Grm. Zinkoxyd seyen als Chlorzink mit Kreatinin verbunden gewesen, und von diesem sey nichts in Kreatin umgewandelt worden, so hätte dieser Rückstand wegen des beigemengten Kreatins mehr als 5,34 Grm. wiegen müssen.

Leider habe ich versäumt, auch die Menge des zugleich erhaltenen reinen Kreatins genau zu bestimmen. Erst nachdem es einmal umkrystallisirt worden war, also nachdem schon bedeutender Verlust stattgefunden hatte, wog ich es, und fand noch sein Gewicht gleich 1,1 Grm. Die Summe des so gefundenen Kreatins und Kreatinins ist wegen des erwähnten Verlustes geringer, als der Quantität Zinkoxyd, welche ich aus dem Chlorzinkniederschlage erhalten habe, entsprechen würde. Neben den eben erwähnten 1,1 Grm. Kreatin gelang es mir übrigens durch bloſses Krystallisiren

aus der wäſsrigen Lösung aus den bei diesem Versuche gewonnenen 4,134 Grm. Kreatinin noch etwa 0,4 Grm. Kreatin abzuscheiden.

Auch die Resultate dieses Versuches sind nicht anders zu erklären, als durch die Umwandlung eines Theils der organischen Substanz in dem Chlorzinkniederschlage in Kreatin.

Das auf die so eben angeführte Weise erhaltene Kreatinin benutzte ich noch zu einem anderen Versuche. Ich trocknete es vollkommen und kochte es mit so viel Alkohol, daſs sich darin alles auflöste. Beim Erkalten setzte sich eine groſse Menge Kreatinin natürlich gemengt mit einer geringen Menge Kreatin ab. So blieb die Flüssigkeit drei Wochen stehen, um die Abscheidung des Kreatinins möglichst vollständig zu bewirken. Es hatten sich so ungefähr 1,9 Grm. der organischen Substanz ausgesondert.

Die rückständige Mutterlauge, welche also noch etwa 1,8 Grm. der organischen Substanz enthalten muſste, wurde durch Eindampfen vom Alkohol befreit, mit vielem Wasser verdünnt und mit etwas Chlorzinklösung versetzt. Es schied sich sehr bald die Chlorzinkverbindung aus. Sie wurde durch Erwärmen wieder aufgelöst, und die Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat gekocht.

Nach erfolgter Zersetzung wurde filtrirt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Ich erhielt so deutliche Krystalle von Kreatin, deren Gewicht 0,28 Grm. betrug.

Die davon befreite Mutterlauge wurde nochmals mit Chlorzinklösung versetzt und von Neuem mit Bleioxydhydrat gekocht. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzten sich nach dem Abdampfen wieder Krystalle von Kreatin ab, welche 0,20 Grm. wogen.

Um mich zu überzeugen, daſs diese Krystalle wirklich Kreatin waren, krystallisirte ich sie sorgfältig um, wodurch ich sie von allem Kreatinin befreite, und versetzte nun eine concentrirte kalte Lösung derselben mit Chlorzink einerseits und mit Quecksilberchlorid andererseits. In beiden Lösungen entstand kein Niederschlag, und erstere setzte beim freiwil-

ligen Verdunsten Krystalle ab, welche frei von Chlor und Zink, also unverändertes Kreatin waren. Endlich überzeugte ich mich, daſs sie bei einer Temperatur von 100° bis 110° C. zerfallen, und dabei so viel an Gewicht verlieren, wie Kreatinkrystalle.

0,1947 Grm. derselben verloren 40,02 Grm. an Gewicht. Dieſs entspricht einem Gehalt au Krystallwasser von 12,33 Proc. Die Rechnung verlangt 12,08 Proc.

Auſserdem fand ich, daſs diese Krystalle zum monoklinoëdrischen Systeme gehören, und daſs der ebene Winkel der Basis derselben, unter welchem die durch die Flächen ∞P und $\infty P \infty$ gebildeten Kanten geneigt sind, 112° 15′ beträgt. In einem früheren Aufsatze [1]) habe ich gezeigt, daſs durch Messung dieses Winkels die Kreatinkrystalle sich leicht von denen des Kreatinins unterscheiden lassen.

Man könnte mir vorwerfen, daſs ich in allen bisher beschriebenen Versuchen mit Kreatinin gearbeitet habe, welches noch Kreatin enthielt. Um diesen Vorwurf zu entkräften, habe ich noch andere Versuche gemacht.

Nach Liebig's Angabe wird, wenn eine Lösung von Kreatin in concentrirter Salzsäure im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft wird, reines salzsaures Kreatinin erhalten, und ich habe dieſs durch den folgenden Versuch bestätigt.

0,201 Grm. bei 110° C. getrockneten Kreatins wurden mit concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Es blieben 0,2293 Grm. zurück. Die Rechnung verlaugt 0,2293 Grm.

Eine gröſsere Menge so dargestellten salzsauren Kreatinins wurde in zwei Theile getheilt, der eine in möglichst wenig Alkohol, der andere in möglichst wenig Wasser gelöst, und beide Flüssigkeiten mit Ammoniak versetzt, bis sie eine schwach alkalische Reaction annahmen. Aus ersterer Flüssigkeit setzten sich Krystalle ab, welche jedoch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht die sehr charakteristische Form des Kreatins annahmen, auch beim Erwärmen

1) Diese Annalen, Bd. 73, S. 595.

nicht zerfielen. Sie bestanden aus Kreatinin. Aus der wäſsrigen Lösung sonderten sich dagegen selbst nach längerer Zeit keine Krystalle ab.

Alle diese Flüssigkeiten, die also kein Kreatin enthielten, wurden mit Alkohol und Chlorzink vermischt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, und, nachdem er mit Alkohol ausgewaschen war, mit Bleioxydhydrat gekocht. Die abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit setzte nach dem Erkalten eine reichliche Quantität von Krystallen ab, welche, bis 110° C. erhitzt, zu einem weiſsen Mehl zerfielen, und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Kreatins besaſsen. Namentlich fand ich, daſs sie zum monoklinoëdrischen System gehörten, und daſs der Winkel, welchen die von dem Prisma ∞P und der Basis gebildeten Kanten mit der Orthodiagonale bildeten 112° bis 112° 30′ betrug.

Eben so gelang es mir, aus chemisch reinem Kreatininchlorzink, welches nach der Analyse 19,22 Proc. Chlor und 17,96 Proc. Zink enthielt, eine nicht unbedeutende Menge Krystalle darzustellen, welche sämmtliche charakteristischen Eigenschaften des Kreatins besaſsen.

Nach dem bisher Angeführten ist es gewiſs, daſs aus der Chlorzinkverbindung des Kreatinins, wenn daraus die organische Substanz abgeschieden wird, nicht reines Kreatinin erhalten wird, sondern daſs ein Theil derselben unter Aufnahme von vier Atomen Wasser sich in Kreatin umwandelt.

Es schien mir von Interesse, nachzuweisen, daſs auch aus salzsaurem Kreatinin wieder Kreatin erzeugt werden könne, ohne daſs man erst nöthig hätte, es in die Chlorzinkverbindung umzuwandeln. Daſs dieſs bei Anwendung concentrirter wäſsriger oder alkoholischer Lösungen nicht gelingt, habe ich weiter oben erwähnt. Allein aus einer sehr verdünnten Lösung von salzsaurem Kreatinin, zu der bis zur schwach alkalischen Reaction in der Kälte Ammoniak gefügt worden war, gelang es mir nach dem Abdampfen Krystalle abzusondern, welche die Krystallform des Kreatins besaſsen. Durch Messung unter dem Mikroskope

Digitized by Google

ergab sich die Gröſse des oft erwähnten Winkels im Mittel zu 112° 25'. Die Menge dieser Krystalle war indessen so gering, daſs es mir nicht möglich war, die Identität derselben mit dem Kreatin auch auf andere Weise darzuthun.

Deshalb stellte ich nochmals eine gröſsere Quantität salzsauren Kreatinins dar, löste es in vielem kochenden Wasser und übersättigte die heiſse Lösung mit Ammoniak. Nach dem Abdampfen erhielt ich schöne groſse Krystalle von Kreatinin, aber nur wenige, sehr kleine Krystallchen, welche Kreatin seyn muſsten, weil der Winkel, welchen die Orthodiagonale mit den durch die Flächen *o P* und *∞ P* gebildeten Kanten bildete nach meinen mittelst des Mikroskops ausgeführten Messungen 112° bis 113° betrug.

Es gelingt daher weniger leicht, aus dem Kreatinin Kreatin zu erzeugen, wenn zu dem Versuche salzsaures Kreatinin statt der Chlorzinkverbindung angewendet wird.

Im Uebrigen habe ich die Umstände, welche namentlich zu dieser Umwandlung beitragen, und die man daher in Anwendung bringen muſs, um möglichst viel Kreatin aus der Chlorzinkverbindung zu erhalten, nicht auszumitteln vermocht. Nur glaube ich bemerkt zu haben, daſs um so mehr dieses Körpers gebildet wird, je mehr die Lösung desselben verdünnt worden ist.

Da nach diesen Versuchen Kreatin sich erzeugt, wenn der organische Stoff, welcher in der Chlorzinkverbindung enthalten ist, daraus abgeschieden wird, so kann die Frage entstehen, ob das Kreatin im Harn präexistire, oder, ob das daraus gewonnene, aus dem darin vorhandenen Kreatinin erst durch den Versuch selbst erzeugt worden sey. Denn die Gegenwart desselben im Harn habe ich und später auch Liebig nur deshalb erschlossen, weil es aus der Chlorzinkverbindung erhalten werden kann, wenn der darin enthaltene organische Stoff vom Chlor und Zink befreit wird.

Alle bis jetzt bekannten Thatsachen lassen sich jedoch auch so erklären, daſs die durch Chlorzink aus dem Harn abgeschiedene Substanz kein Kreatin enthalte, sondern nur

Kreatininchlorzink, aus welchem aber bei seiner Zersetzung mittelst Schwefelammonium oder Bleioxydhydrat neben Kreatinin auch Kreatin erhalten werden könne.

Deshalb habe ich einige Versuche gemacht, um wo möglich auf andere Weise die Gegenwart des Kreatins im Harn nachzuweisen.

Zu dem Ende wurde eine bedeutende Quantität Harn zur dicken Syrupsconsistenz abgedampft und mit starkem Alkohol gemischt längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Es bildete sich dadurch ein bedeutender Absatz, der mit Alkohol ausgewaschen wurde. Darauf wurde er in Wasser gelöst, und nachdem das darin enthaltene phosphorsaure Natron zum gröfsten Theil herauskrystallisirt war, die rückständige Mutterlauge allmälig abgedunstet.

Die nach jedesmaligem Erkalten erhaltenen Krystalle untersuchte ich unter dem Mikroskope, aber ich konnte selbst unter denen, welche in den letzten Tropfen der Mutterlauge sich absetzten, keinen bemerken, der für Kreatin hätte gehalten werden können. Es war also, obgleich das Kreatin in Alkohol sehr schwer löslich ist, nichts davon durch Alkohol aus dem Harnextract gefällt worden.

Die alkoholische Lösung des Harnextracts wurde mit Chlorzinklösung versetzt, und längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen. Die abgeschiedene Chlorzinkverbindung wurde mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Zuerst schofs reines, nur noch etwas gefärbtes Kreatininchlorzink an, in der letzten Mutterlauge dagegen fanden sich einige wenige Krystalle vor, welche ich ihrer Form nach für Kreatin erkennen zu müssen glaubte. In der That fand sich, dafs der ebene Winkel der Basis dieser zum monoklinoëdrischen System gehörenden Krystalle, welcher durch die Flächen ∞P und $\infty P \infty$ gebildet wird, wie beim Kreatin im Mittel mehrerer Messungen gleich 112° 20′ war.

Hieraus glaubte ich zuerst den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs, ungeachtet die bis dahin gefundenen Thatsachen es zweifelhaft gemacht hatten, dennoch neben Kreatinin auch

Kreatin im Harn enthalten sey. Dieser Schluſs ist jedoch nicht richtig. Es fand sich nämlich, daſs, obgleich der Chlorzinkniederschlag sehr sorgfältig ausgewaschen worden war, in der letzten Mutterlauge neben den wenigen Kreatinkrystallen noch etwas Harnstoff enthalten war, welcher durch Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Es kann daher jenes Kreatin möglicherweise seinen Ursprung lediglich der Zersetzung einer geringen Menge Kreatininchlorzink mittelst des Ammoniaks zu verdanken gehabt haben, welches sich beim Abdampfen der Flüssigkeit aus dem Harnstoff erzeugt haben muſste.

Dafür spricht auch, daſs nicht einzusehen ist, weshalb das im Chlorzinkniederschlage gefundene Kreatin nicht schon mit den durch Alkohol gefällten Salzen niedergefallen seyn sollte. Man darf wohl schwerlich annehmen, daſs aus der alkoholischen Lösung das Kreatin leichter mit dem Kreatininchlorzink gemengt niederfalle, als mit den erwähnten in Alkohol unlöslichen Salzen.

Ein zweiter, etwas anders ausgeführter Versuch bestätigt jedoch die eben ausgesprochene Ansicht von der Entstehungsweise des in dem Chlorzinkniederschlage gefundenen Kreatins.

Etwa 35 Pfund Harn wurden mit etwas Kalkmilch neutralisirt und mittelst Chlorcalcium von der darin enthaltenen Phosphorsäure befreit. Darauf wurde derselbe bei gelinder Wärme abgedampft und in der Kälte zur Krystallisation hingestellt. Die von den Krystallen abgepreſste Mutterlauge wurde noch weiter abgedampft und bei einer Temperatur von mehreren Graden unter Null acht Tage lang stehen gelassen. Die dabei sich abscheidenden Krystalle wurden von Neuem abgepreſst, und die Mutterlauge nochmals vorsichtig abgedampft, wieder mehrere Tage der Kälte ausgesetzt, jedoch ohne daſs es gelungen wäre, aus der ganz dicken Masse noch bedeutende Mengen von Krystallen abzusondern.

Die so erhaltenen Krystalle bestanden theils aus Kochsalz in Würfeln oder Octaëderform, theils aus der Verbin-

dung von Kochsalz mit Krystallwasser, welche nach **Fuchs** sich bei strenger Kälte aus einer concentrirten Kochsalzlösung absetzt. Dagegen konnte bei allmäligem sorgfältigen Umkrystallisiren derselben auch selbst in den letzten Tropfen der Mutterlauge keine Spur von Kreatinkrystallen mittelst des Mikroskops entdeckt werden.

Selbst nachdem ich durch Behandeln der trocknen Krystalle mit starkem Alkohol alles darin leicht lösliche entfernt hatte, gelang es mir nicht, in dem fast nur aus Kochsalz bestehenden Rückstande auch nur Spuren davon aufzufinden.

Die letzte Mutterlauge des abgedampften Harns, aus der sich nicht mehr Krystalle abscheiden lieſsen, verdünnte ich darauf mit dem zweifachen Volumen Wasser, und versetzte sie mit einer hinreichenden Menge Chlorzinklösung. Den dadurch erhaltenen Niederschlag preſste ich nach einigen Tagen von der Flüssigkeit ab, und wusch ihn mit Wasser aus.

Bei diesem Versuche konnte der Chlorzinkniederschlag unmöglich ursprünglich im Harn vorhanden gewesenes Kreatin enthalten. Denn vor Zusatz des Chlorzinks war die Flüssigkeit, aus der sich keine Krystalle mehr absondern lieſsen, stark verdünnt worden. Es konnten sich daher aus der verdünnteren Lösung nicht Krystalle eines schon ursprünglich im Harn enthaltenen Stoffes aussondern, welche aus der concentrirteren Lösung sich nicht hatten absetzen wollen.

Dennoch wurden in der letzten Mutterlauge des durch sorgfältiges Pressen zwischen Flieſspapier gereinigten Chlorzinkniederschlags Krystalle erhalten, welche offenbar Kreatin waren, da nicht allein im Allgemeinen ihre Gestalt damit übereinkam, sondern auch die daran meſsbaren Winkel denen des Kreatins gleich gefunden wurden.

Es ist klar, daſs diese wenigen Krystalle einer theilweisen Zersetzung des Kreatininchlorzinks mittelst des aus dem vorhandenen Harnstoff beim Abdampfen gebildeten Ammoniaks ihren Ursprung zu verdanken haben, und nicht schon im Harn gelöst enthalten waren.

Aus diesen Versuchen geht daher hervor, daſs die Ge-

Digitized by Google

genwart des Kreatins im Harn nicht angenommen werden darf, da bis jetzt kein Versuch dafür spricht. Dagegen gebe ich gern zu, daſs meine Versuche die Abwesenheit auch der kleinsten Mengen desselben im Harn nicht beweisen können. Die Indifferenz dieses Körpers gegen Reagentien wird aber wohl die Entscheidung hierüber für immer verhindern.

Während Liebig neben Kreatinin Kreatin als Bestandtheil des frischen Harns annimmt, enthält nach ihm der gefaulte Harn nur Kreatinin, und kein Kreatin. Dieſs schlieſst er daraus, daſs es ihm nicht gelungen ist, aus dem Chlorzinkniederschlage, welchen er aus gefaultem Harn dargestellt hatte, Kreatin neben Kreatinin zu gewinnen. Da der Chlorzinkniederschlag aus Harn, nach meinen Versuchen, kein Kreatin enthält, andererseits aber aus Kreatininchlorzink Kreatin dargestellt werden kann, so ist wohl der Umstand, daſs Liebig in diesem einen Falle kein Kreatin hat erhalten können, einer Zufälligkeit zuzuschreiben, welche die Bildung des Kreatins aus dem Kreatininchlorzink verhindert hat. Keineswegs aber kann *daraus* der Schluſs gezogen werden, daſs im gefaulten Harn kein Kreatin enthalten sey. Da jedoch im frischen Harn es nicht nachgewiesen werden kann, so ist seine Anwesenheit im gefaulten gewiſs nichts weniger als wahrscheinlich.

Nachdem nachgewiesen ist, daſs nicht nur das Kreatin durch Einwirkung der Säuren in Kreatinin übergeführt, sondern auch umgekehrt aus diesem jenes hergestellt werden kann, liegt es nahe, diese beiden Körper in ihrem chemischen Verhalten und ihrem Verhältniſs zu einander mit dem Alkohol und Aether zu vergleichen.

Durch Einwirkung von Säuren und einigen anderen Körpern, namentlich Chlorzink, verliert der Alkohol in der Kochhitze Wasser, und wandelt sich in Aether um, der sich entweder als solcher verflüchtigt, oder sich im Entstehungsmoment mit der angewendeten Säure verbindet. Der Alkohol ist durch Einwirkung dieser Stoffe in eine, wenn auch sehr schwache, Base verwandelt worden.

Auf ähnliche Weise erzeugt sich aus dem Kreatin unter

Abscheidung von Wasser eine Basis, das Kreatinin, wenn es mit Säure oder Chlorzink erhitzt wird. Da dieses aber eine stärkere Basis als der Aether und nicht flüchtig ist, so geschieht diese Umwandlung stets unter Bildung von Verbindungen desselben mit den angewendeten Säuren und mit Chlorzink.

Werden die Verbindungen des Aethers mit Säuren durch Basen bei Gegenwart von Wasser zersetzt, so verbindet sich der freigewordene Aether wieder mit diesem zu Alkohol.

Eben so wandelt sich wenigstens ein Theil des Kreatinins, indem es sich aus seinen Verbindungen, namentlich aus der mit Chlorzink, abscheidet, unter Aufnahme von Wasser in das indifferente Kreatin um.

Wie der Alkohol als das indifferente Hydrat des Aethers betrachtet werden kann, so das Kreatin als das indifferente Hydrat des Kreatinins.

Der Umstand, dafs ein Theil des Kreatinins, wenn es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, in Kreatin übergeht, ist mir bei einer Reihe anderer Versuche sehr hinderlich gewesen, und er ist es, der die Versuche darüber, ob das Kreatin und Kreatinin Producte der bei der Muskelcontraction thätigen chemischen Actionen seyen, für jetzt unmöglich macht.

Zu diesen Untersuchungen bedarf man zunächst einer genauen Methode, diese Körper quantitativ zu bestimmen. Eine solche für das *Kreatin* aufzufinden, ist nicht zu hoffen, da es, so lange es noch unverändert ist, durchaus keine chemischen Veränderungen eingeht, und andererseits durch Wasser, Alkohol und Aether oder andere Lösungsmittel, die es nicht verändern, von einer Reihe von Stoffen nicht gesondert werden kann, welche stets in den Muskeln enthalten sind.

Es würde jedoch genügen, wenn man nachweisen könnte, dafs das *Kreatinin* ein bei der Contraction der Muskeln

gebildetes Zersetzungsproduct der Muskelsubstanz sey. Es würde daraus unmittelbar zu schlieſsen seyn, daſs auch das Kreatin gleichen Ursprungs sey.

Da nämlich diese beiden Körper so leicht in einander übergeführt werden können, und in ihrer Zusammensetzung sich so nahe stehen, so darf man wohl annehmen, daſs beide, wenn sie in demselben Organe aufgefunden werden, Producte der Zersetzung ein und desselben Stoffes sind, und daſs, wenn erwiesen würde, daſs der eine derselben bei der Muskelcontraction gebildet würde, auch der andere sich dabei erzeugen müsse.

Demnach könnte man glauben, der vorliegende Zweck müſste erreicht werden können, wenn eine Methode gefunden werden könnte, das Kreatinin allein genau quantitativ zu bestimmen. Würde dann mittelst derselben nachgewiesen, daſs dieses bei der Muskelcontraction gebildet würde, so könnte man mit Sicherheit daraus schlieſsen, daſs das Kreatin in den Muskeln denselben Ursprung habe.

Allein da diese beiden Körper so leicht in einander übergeführt werden können, so ist die Möglichkeit vorhanden, daſs auch bei den die Muskelthätigkeit begleitenden chemischen Veränderungen eine dieser Umänderungen stattfinden möchte. Eine durch die Muskelcontraction veranlaſste Vermehrung des Kreatinins in den Muskeln könnte daher auch allein in einer Umwandlung des darin enthaltenen Kreatins in Kreatinin ihren Grund haben.

Hiernach blieb mir nichts anderes übrig, als zu versuchen, ob es mir gelingen würde, das Kreatin in Kreatinin überzuführen und als solches zu bestimmen. Man würde dann, um die wichtige Frage nach dem Ursprunge dieser Körper zu entscheiden, die Menge Kreatinin zu bestimmen haben, welche nach Umwandlung des Kreatins in Kreatinin, in zwei entsprechenden Muskeln desselben Thiers enthalten sind, von denen man den einen frisch, den anderen, nachdem er auf irgend eine Weise in heftige Contraction versetzt worden ist, zur Untersuchung genommen hat.

Die Methode der Untersuchung, welche ich zu dem Ende

einschlug, war auf die Unlöslichkeit des Kreatininchlorzinks in Alkohol gegründet, und sollte die Menge des Kreatinins aus der Quantität Chlorsilber berechnet werden, welche aus der Auflösung dieser Verbindung niedergeschlagen werden konnte.

Um die Genauigkeit derselben zu prüfen, verfuhr ich auf folgende Weise:

Eine gewogene Quantität bei 110° C. getrockneten reinen Kreatins wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung bis 150° C. erhitzt, bei welcher Temperatur noch keine Zersetzung des dadurch gebildeten Kreatinins eintritt. Darauf ward die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, und diese Lösung mit Chlorzink versetzt. Nach einigen Tagen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, wieder in Wasser und etwas Salpetersäure gelöst, und die in dieser Lösung enthaltene Menge Chlor auf die bekannte Weise bestimmt.

Die der so gefundenen Menge Chlorsilber entsprechende Quantität Kreatin war jedoch bei sechs Versuchen stets viel geringer als die angewendete Menge desselben.

Der Kürze wegen will ich die Resultate dieser Versuche nicht mittheilen, da die Gründe, weshalb sie so ausfallen mufsten, in dem Früheren enthalten sind. Eines Versuches nur will ich Erwähnung thun, aus welchem direct hervorgeht, dafs die Ursache der nicht vollkommenen Genauigkeit derselben in der That in einer Rückbildung von etwas Kreatinin in Kreatin zu suchen ist.

0,3135 Grm. bei 110° C. getrockneten Kreatins wurde mit concentrirter Schwefelsäure bis 150° C. erhitzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser übersättigt. Der überschüssige Baryt wurde durch einen Strom von Kohlensäure und nachheriges gelindes Kochen der Flüssigkeit gefällt. Nachdem der kohlensaure und schwefelsaure Baryt abgesondert waren, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Er löste sich gröfstentheils auf, aber

etwas davon blieb ungelöst. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieben einige kleine Krystallchen zurück, welche ich unter dem Mikroskope durch Messung des oben schon oft erwähnten Winkels als Kreatin erkannte.

Die alkoholische Lösung wurde mit einer neutralen Lösung von Chlorzink versetzt, und das in dem dadurch erzeugten Niederschlage enthaltene Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Ich erhielt so 0,3325 Grm. Chlorsilber. Dieſs entspricht 0,3038 Grm. Kreatin. Hiernach muſsten sich 0,0097 Grm. Kreatin bei Abscheidung des Kreatinins aus der Verbindung mit Schwefelsäure wieder gebildet haben, und der Verlust betrug also 3,09 Proc. des angewendeten Kreatins.

Da es mir nicht gelungen ist, diese Schwierigkeit zu umgehen, und eine genaue Methode der quantitativen Bestimmung der Summe des in den Muskeln enthaltenen Kreatins und Kreatinins aufzufinden, so habe ich es für jetzt aufgeben müssen, Versuche über die Ursache der Bildung dieser beiden Körper in den Muskeln anzustellen.

Die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenstellen:

1) Nicht allein läſst sich das Kreatin, wie Liebig gefunden hat, in Kreatinin umwandeln, sondern auch umgekehrt dieses in jenes.

2) Diese Umwandlung geschieht am besten, aber dennoch immer unvollständig, wenn man das Kreatinin an Chlorzink bindet, und die organische Substanz aus der Lösung der erhaltenen Verbindung auf irgend eine Weise wieder abscheidet. Wird das Kreatinin aus seinen Verbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden, so entsteht zwar auch etwas Kreatin, aber nur in sehr geringer Menge.

3) Es scheint, als wenn sich um so mehr Kreatin aus der Chlorzinkverbindung erzeugt, je mehr die Lösung derselben verdünnt wird, ehe man die organische Substanz daraus frei macht.

4) Der aus dem Harn erhaltene Chlorzinkniederschlag

enthält ursprünglich kein Kreatin, es läſst sich jedoch daraus darstellen.

5) Die einfachste Methode aus dem Harn Kreatin in reichlichster Menge zu erhalten, ist die, daſs man die verdünnte Lösung der aus denselben gefällten Chlorzinkverbindung mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt, und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Abdampfen und Zusatz von Alkohol das Kreatin abscheidet, daſs man den aus der rückständigen Mutterlauge gefällten Chlorzinkniederschlag von Neuem auf dieselbe Weise mittelst Ammoniak und Schwefelammonium in Kreatin und eine alkoholische Mutterlauge scheidet, welche wieder eben so behandelt wird, bis es nicht mehr der Mühe werth ist, die Operation mit dem zuletzt gefällten Chlorzinkniederschlage zu erneuern. Zur Gewinnung des Kreatinins ist dagegen nur die von Liebig gegebene Vorschrift brauchbar.

6) Im normalen Harn darf das Kreatin nicht als präexistirend angenommen werden, da es bei den Versuchen, nach welchen man es darin hat nachzuweisen geglaubt, erst aus dem darin vorhandenen Kreatinin gebildet worden war, und da meine Versuche, es direct im Harn nachzuweisen, ein negatives Resultat ergeben haben.

7) Die Umwandlung des Kreatinins in Kreatin, wenn es aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, macht die Methode der quantitativen Bestimmung desselben, welche auf die Unlöslichkeit seiner Chlorzinkverbindung gegründet ist, wenn es an eine Säure gebunden ist, so unsicher, daſs bis jetzt der Beweis nicht geführt werden kann, daſs die Muskelcontraction Ursache der Bildung dieser Körper sey.

Digitized by Google

XII. *Ueber die magnetische Circularpolarisation; von Hrn. Bertin.*

(*Compt. rend., T. XXVI, p.* 216.)

Wenn ein polariſirter Lichtstrahl in Richtung der Pole eines sehr nahen Elektromagnets durch ein Glasprisma geht, so erleidet die Polarisationsebene dieses Strahls eine Ablenkung, deren Gröſse, bei einem selben Glase und einem selben Apparat, nur abhängt von der Dicke des Glases und dessen Abstand von den Polen. Das Gesetz dieser Abhängigkeit ist es, das ich mir vorgenommen habe mit einem groſsen Ruhmkorff'schen Apparat zu studiren.

Zunächst habe ich die Wirkung eines einzigen Pols untersucht und gefunden, daſs *wenn der Abstand des Glases vom Pole in arithmetischer Progression wächst, die Drehung in geometrischer Progression abnimmt.* Diese Drehung y ist demnach mit dem Abstand x verknüpft durch die Formel:

$$y = A r^x,$$

wo A die für $x = 0$ oder bei Berührung des Glases mit der elektromagnetischen Spule erzeugte Drehung und r eine constante Zahl bezeichnet, welche $= 0{,}97$ ist, wenn man das Millimeter zur Längeneinheit nimmt.

Nachdem ich mich überzeugt, daſs die Wirkung auf irgend einen Querschnitt eines Körpers dieselbe ist wie die auf einen vereinzelten Querschnitt, konnte ich aus dem vorstehenden Gesetze folgern, daſs die von einer Dicke e bewirkte Drehung gleich ist der Summe der Glieder einer geometrischen Progression oder

$$A = c\,\frac{1 - r^e}{1 - r},$$

woraus:

$$y = c\left(\frac{1 - r^e}{1 - r}\right) r^x,$$

wenn c die Drehung für eine Dicke von 1 Millimeter in Berührung mit der Spule bezeichnet.

Das Verhältniſs zweier Drehungen y' und y für zwei verschiedene Dicken e' und e eines selben Glases ergiebt sich hieraus zu:

$$\frac{y'}{y} = \frac{1 - r^{e'}}{1 - r^{e}},$$

und diese Formel stimmt mit der Erfahrung vollkommen.

Das Gesetz, nachdem sich die Wirkung eines einzigen Pols richtet, führt natürlich zur Kenntniſs der gemeinschaftlichen Wirkung beider Pole. Denn wenn die beiden Spulen einen Abstand d haben, so ertheilt das Glas, bei einem Abstand x von der ersten und folglich bei einem Abstand $d - e - x$ von der zweiten, der Polarisationsebene des Lichts eine Ablenkung:

$$z = c\left(\frac{1 - r^{e}}{1 - r}\right)(r^{x} + r^{d-e-x}).$$

Die Form dieses Ausdrucks zeigt sogleich, *daſs wenn man drei aufeinanderfolgende Drehungen* z, z', z'', *beobachtet bei den Abständen* x, $x + \alpha$, $x + 2\alpha$, *nimmt, das Verhältniſs* $\frac{z + z''}{z'}$ *constant und gleich* $r^{\alpha} + r^{-\alpha}$ *ist*, und dieſs zeigt die Erfahrung in der That.

Dieselbe Formel liefert eine andere Reihe von Prüfungen, hervorgehend aus dem Vergleiche zweier Drehungen z' und z, die bei zwei Dicken e' und e eines selben Glases beobachtet wurden. Auch hier stimmten die berechneten Zahlen mit den Beobachtungen.

Ich habe mich überzeugt, daſs bei verschiedenen Körpern das Verhältniſs der Coëfficienten c nur abhängt von der Natur dieser Körper. Deshalb schlage ich vor, die Zahl c den *Coëfficienten der magnetischen Polarisation* zu nennen. Die Werthe dieses Coëfficienten sind für einige mit dem Faraday'schen Flintglase verglichenen Körper folgende:

Faraday's Flintglas	1,00	Schwefelkohlenstoff	0,74
Guinand's Flintglas	0,87	Zinkchlorid	0,55
Gemeines Flintglas	0,83	Wasser	0,25
Zinnchlorid	0,77	Alkohol von 36 Grad.	0,18.

XIII.

XIV. *Ueber die Haidinger'schen Farbenbüschel; von Hrn. J. Jamin.*

(*Compt. rend.*, *T. XXVI*, *p.* 197.)

Hr. Moigno hat mich aufgefordert, die von Hrn. Haidinger entdeckten Farbenbüschel experimentell zu untersuchen. Ich habe, nach seinem Rath, einige Beobachtungen, die ihm dieses Phänomen aufzuhellen schienen, angestellt, und will nun der Academie die hauptsächlichsten der von mir erhaltenen Resultate vorlegen.

Wenn man ein polarisirtes Lichtbündel auf eine Säule geneigter Glasplatten fallen läſst, so findet sich das Verhältniſs des gebrochenen Strahls verschieden nach dem Polarisationsazimut; es erreicht ein Minimum, wenn die Ebenen des Einfalls und der Polarisation parallel sind, und ein Maximum, wenn sie winkelrecht auf einander sind. Ueberdieſs sind die Intensitätsveränderungen Null, wenn der Einfall senkrecht ist, und sie treten desto mehr hervor, als der Einfall zunimmt bis zum Polarisationswinkel.

Alle diese Umstände verwirklichen sich auf einem einzigen Blick, wenn man aus concaven oder convexen Linsen, die nach einer selben Axe centrirt sind, eine Säule bildet, und durch dieselbe parallel der Axe ein polarisirtes Lichtbündel gehen läſst. Jeder Querschnitt des Apparats wird die Einfallsebenen der Strahlen auf jeder Fläche enthalten, und folglich wird in dem mit der Polarisationsebene zusammenfallenden Querschnitt ein Minimum, und in dem darauf winkelrechten Querschnitt ein Maximum vom gebrochenen Licht vorhanden seyn. Der in Richtung der Axe gehende Strahl wird alle Flächen senkrecht treffen, und sich für jegliches Polarisationsazimut in gleicher Menge brechen.

Das gebrochene Bündel wird also in der Polarisationsebene zwei dunkle, mit ihren Scheiteln im Mittelpunkte zusammenstoſsende und nach dem Umfange hin breiter wer-

dende Büschel darbieten, und in der darauf winkelrechten Ebene zwei helle Büschel von ähnlicher Gestalt.

Die Umstände dieses Apparats sind in dem Bau des Auges von der Natur verwirklicht. Die Hornhaut, welche eine erste krumme Fläche ist, die Krystallinse, welche aus übereinanderliegenden Linsen von verschiedener Dichtigkeit besteht, müssen nothwendig die eben beschriebenen Effecte erzeugen.

Die Analogie dieser Resultate mit dem Auftreten der Haidinger'schen Büschel ist einleuchtend; wir werden sie durch einige Resultate des Calculs vervollständigen. Ziehen wir nur die Wirkung der Hornhaut in Rechnung, und sehen ab von der Krystalllinse, die zu denselben Effecten noch in gröſserem Maaſse wirken muſs, so finden wir für die Intensitäten der gebrochenen, unter den Azimuten 0° und 90° polarisirten Strahlen die Zahlen 0,9758 und 9836 für eine Incidenz von 20° mit der Normale, und 0,9732, 0,9857 für die Incidenz 25°. Das Verhältniſs des Unterschiedes zur halben Summe ist angenähert für den ersten Fall $\frac{1}{120}$ und für den zweiten $\frac{1}{60}$. Es ist also wahrscheinlich, daſs ein selbst der Krystalllinse beraubtes Auge Büschel erblicken könne.

Da die verschiedenen Strahlen des Spectrums verschiedene Brechverhältnisse besitzen, so sind die Intensitäten der gebrochenen Strahlen ungleich für die verschiedenen Farben, und die Büschel müssen eine eigene Farbe haben, die man berechnen kann. Diese Farbe wird in dem Newton'schen Farbenkreis durch den Winkel 104° 30' vorgestellt, und da das Gelb zwischen 94° und 148° liegt, so wird die Farbe der Büschel gelb seyn. In der auf der Polarisationsebene winkelrechten Ebene habe ich eine nicht vom Weiſs abweichende Farbe gefunden, die aber wohl vermöge des Contrastes die complementare Farbe des Gelben annehmen könnte.

Obwohl diese Folgerungen nothwendig aus der Gestalt der Hornhaut und den Eigenschaften des polarisirten Lichts hervorgehen, so habe ich doch geglaubt sie durch directe Versuche bestätigen zu müssen.

Ich habe daher ein System von abwechselnd concaven und convexen Linsen gebildet, welches vom Lichte ohne Ablenkungen durchdrungen wird. Es zeigt sehr dunkle und vollkommen deutliche Büschel, wenn man es vor das Auge stellt und einen polarisirten Lichtstrahl hindurchläſst.

Bringt man ein dünnes Krystallblättchen vor den Apparat, und neigt deren Axe um 45° gegen die Polarisationsebene, so sind die Büschel gefärbt mit den beiden complementaren Farben des Krystallblättchens, und ersetzt man es durch eine gegen die Axe winkelrechte Quarzplatte, so weichen die Büschel der verschiedenen einfachen Strahlen aus einander und breiten sich aus wie ihre Polarisationsebenen.

XV. *Ueber die Diffusion der Wärme; von den HH. F. de la Provostaye und P. Desains.*

(*Compt. rend.*, *T. XXVI*, *p.* 212.)

Die Versuche des Hrn. Melloni haben gezeigt, daſs die Körper, welche das Licht nicht spiegelnd reflectiren, einen bedeutenden Theil der auf sie gefallenen Wärme auf dem Wege der Diffusion zurücksenden; man scheint bisher aber nicht untersucht zu haben, auf welche Weise die diffuse Wärme sich rings um den Einfallspunkt vertheile [1]). Auch hat man nicht verglichen, nach welchen Verhältnissen eine selbe Wärmefluth durch nicht polirte Substanzen von verschiedener Natur reflectirt werde. Bei dem Bemühen, diese Lücken auszufüllen, haben wir zuvörderst erkannt, daſs, wenn ein Bündel wenig divergirender Strahlen auf eine diffundirende ebene Fläche fällt, die zurückgesandte Wärme im Maximo ist in der Richtung, in welcher die regelmäſsige Reflexion geschehen würde, wenn die angewandte Fläche ein vollkommener Spiegel wäre.

Nachdem das Daseyn dieses Maximums festgestellt wor-

1) Vergleiche Knoblauch, Annalen, Bd. 71, S. 3.

den, haben wir verglichen, nach welchen Verhältnissen bei verschiedenen diffundirenden Substanzen und bei verschiedenen Incidenzen die Wärme in Richtung des Maximums zurückgesandt werde. Die zu diesem Behufe unternommenen Versuche, die in allen Stücken den von uns zum Vergleiche der regelmäſsigen Reflexionsvermögen polirter Körper angestellten ähnlich waren, haben uns gezeigt, daſs, bei einer selben Incidenz, diese Verhältnisse von einem Körper zum andern variiren können, ja sogar bei jedem Körper nach der Art seiner Zubereitung und Anwendung.

Unter denen, welche wir am unteren Ende der Scale untersucht haben, befindet sich der Kienruſs. Zinnober und besonders Bleiweiſs, chromsaures Bleioxyd und pulverförmiges Silber, mit Wasser angewandt, senden bedeutend mehr Wärme zurück, und zwar von den drei letzten Substanzen die eine fast eben so viel wie die andere. Dann kommen dieselben Substanzen mit Gummi angewandt, und endlich die durch verschiedene Processe matt gemachten Metalle [1]).

In einer früheren Abhandlung haben wir dargethan, daſs bei einem polirten Metallspiegel das Verhältniſs der reflectirten Wärme nicht variirt, so lange die Incidenz nicht 70° übersteigt. Aus unseren jetzigen Versuchen glauben wir schlieſsen zu können, daſs es sich bei gewissen diffundirenden, ohne Gummi oder Firniſs ausgestrichenen Substanzen, welche selbst bei streifender Incidenz kein Spieglungsvermögen besitzen, eben so verhält mit der in Richtung der regelmäſsigen Reflexion zurückgesandten Wärme. Bei den Platten, die so zubereitet sind, daſs sie unter sehr

1) Was den Kienruſs, in hinlänglich dicker Schicht, betrifft, so glauben wir behaupten zu können, daſs die *Gesammtheit*, welche er zurücksendet, nicht $\frac{1}{150}$ der einfallenden Wärme übersteige. Vielleicht ist sie viel geringer. Denn obwohl unter den von uns gewählten Umständen die beobachteten Ablenkungen, während der 20 bis 30 Secunden der Dauer des Versuchs, niemals eine Abtheilung des Galvanometers übertrafen, so rührte doch ein Theil des Effects von der Erwärmung der Platte her. Diese Versuche beweisen auch, daſs bei den wenig absorbirenden Körpern der Einfluſs der Erwärmung während dieser Zeit vernachlässigt werden kann.

starken Incidenzen ein wahrnehmbares Spieglungsvermögen erlangen, ohne indeſs bei schwachen Neigungen ein solches zu besitzen, wächst das Verhältniſs des in Richtung des Maximums zurückgesandten einfallenden Strahls mit der Incidenz, wenigstens so lange diese nicht 65° übersteigt.

Wenn man zu studiren sucht, auf welche Weise die diffuse Wärme in jedem Fall rings um den Einfallspunkt vertheilt sey, so sieht man sich auffallend durch die Schwierigkeit behindert, ein hinlängliches starkes Bündel von genugsam parallelen Strahlen zu erhalten. Nichts desto weniger ist auſser Zweifel:

1) Daſs bei den polirten Metallen fast alle Wärme in Richtung der regelmäſsigen Reflexion zurückgesandt wird. In einem merklichen Abstand von dieser Richtung findet man kaum wahrnehmbare Spuren.

2) Daſs, wenn die Wärme senkrecht auf eine sehr matte Fläche fällt, die durch Diffusion zurückgesandte Portion, wie zu erwarten stand, symmetrisch um den Einfallspunkt vertheilt ist, und abnimmt, so wie man sich von dieser Richtung entfernt.

3) Daſs, wenn die Fluth schief auf eine derartige Fläche fällt, die Vertheilung der diffusen Wärme weder um die Normale, noch um die Richtung des Maximums symmetrisch ist. Wenn, in der Einfallsebene, die Axe der Säule sich von dieser letzteren Richtung entfernt, um sich dem einfallenden Strahl zu nähern, so variirt die Intensität des erzeugten Effects mit auſserordentlicher Langsamkeit; schneller nimmt sie ab, wenn man sich der Fläche nähert. Und hienach begreift man ohne Mühe, daſs wenn die Säule mit ihrem Kegel versehen, und sehr nahe der reflectirenden Fläche ist, das Maximum sich der Normale zu nähern scheinen muſs. Dieſs hat die Beobachtung uns auch gezeigt.

4) Endlich erhält man intermediäre Resultate, wenn die angewandten Substanzen weder vollkommen matt, noch vollkommen polirt sind. — So verhalten sich Bleiweiſs und chromsaures Blei, mit Gummi ausgestrichen, ferner mattes

Gold und Silber. Kreuzweis gefurchte Kupferspiegel müssen unter dem Gesichtspunkt der Diffusion diesen letzteren beigesellt werden.

Wir machten auch Versuche, um zu sehen, was aufserhalb der Einfallsebene geschehen werde. In diesem Fall konnte man bei constant gelassener Richtung des einfallenden Bündels die Axe der Säule, rings um die Normale aus der Mitte des erleuchteten Theils der diffundirenden Fläche, Kegel von veränderlicher Oeffnung beschreiben lassen. In allen Fällen erhielt man das Maximum der Wirkung in der Reflexionsebene. Entfernte man sich aus dieser Lage, so nahmen die erhaltenen Ablenkungen ab, aber desto weniger rasch, je kleiner der Winkel des beschriebenen Kegels und je matter die reflectirende Fläche war.

Bei allen den erwähnten Versuchen war die angewandte Wärmequelle eine leuchtende. Einige andere, bei denen die Wärmefluth von einem mit heifsem Wasser gefüllten Würfel ausging, bestätigten, übereinstimmend mit den Meinungen des Hrn. Melloni, dafs eine solche Wärme viel weniger geschickt ist zur Reflexion an einer mit Bleiweifs bestrichenen Fläche als diejenige, welche von einer Quelle von hoher Temperatur ausgeht.

XVI. *Ueber das Gleichgewicht der homogenen starren Körper; von Hrn. W. Wertheim.*

(*Compt. rend., T. XXVI, p.* 206.)

Die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung, wie sie von Navier, Poisson, Cauchy, Lamé und Clapeyron aufgestellt worden sind, stützen sich auf gewisse fundamentale Hypothesen in Betreff der Beziehung zwischen den Verschiebungen der Molecüle und den entwickelten Kräften. Alle daraus hervorgehenden Formeln bedürfen daher einer Controle durch die Erfahrung. Die eine derselben, das von Poisson gegebene Gesetz

der Volumveränderungen, schien zwar durch den Versuch des Hrn. Cagniard de Latour bestätigt zu seyn; allein das angewandte Verfahren scheint nicht empfindlich genug zu seyn, um genaue Messungen zu geben.

In der letzten Zeit hat Hr. Regnault, mit Anwendung der Formeln des Hrn. Lamé auf seine Versuche, die Elasticitätscoëfficienten mehrer Piëzometer bestimmt. Alle diese Coëfficienten fanden sich gröſser als die von mir bei denselben Substanzen durch Verlängerung gefundenen. Nach Feststellung dieses Widerspruchs schlägt Hr. Regnault zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Verlängerungen und Volumsveränderungen eine genaue Methode vor.

Diese Methode besteht in der Anwendung hohler Cylinder, versehen mit einer capillaren Röhre und gefüllt mit Flüssigkeit. Man miſst direct die Verlängerungen des Cylinders, während man die Räumlichkeitsveränderungen durch die Veränderungen des Niveaus in dem Haarröhrchen bestimmt. Den Grad der Empfindlichkeit dieser letzteren Messung kann man beliebig steigern, indem man das Verhältniſs zwischen den inneren Querschnitten des Cylinders und des Haarröhrchens gehörig abändert.

Meine Versuche sind zunächst angestellt mit Stäben von Kautschuck von solchem Querschnitt, daſs man ihre Seite direct mit dem Dicken-Zirkel messen konnte, während sie einem gewissen Zug unterworfen waren. Darauf habe ich die Methode des Hrn. Regnault angewandt, bei einer groſsen Zahl von Versuchen mit Cylindern von Messing und Krystallglas. Die Verlängerungen und die Niveauveränderungen wurden mit zwei Kathetometern gemessen, die ersteren in Tausendsteln, die zweiten in Hunderteln des Millimeters.

Nach dem Poisson'schen Gesetz muſs die Volumsveränderung für die Volumseinheit gleich seyn der Hälfte der Längenveränderung für die Längeneinheit [1]).

Alle meine Versuche zeigen, daſs dieſs Gesetz nicht richtig ist, und daſs die Volumszunahmen gleich sind, nicht der Hälfte, sondern dem Drittel der Verlängerung.

1) Annalen, Bd. 12, S. 516.

Das so abgeänderte Gesetz stimmt wohl mit der Erfahrung. Die noch vorhandenen Unterschiede sind sehr gering; und da das Kautschuck, wie das Krystallglas und das Messing das nämliche Resultat lieferten, so können wir für jetzt das Gesetz als strenge richtig ansehen, und untersuchen, welche Abänderungen man an der Theorie anbringen müsse, um sie mit der Erfahrung in Uebereinstimmung zu setzen.

Die Fundamental-Hypothese des Hrn. Cauchy ist ausgedrückt durch die Formel $\omega = k\varepsilon + Kv$, worin ω den Haupt-Druck oder -Zug, ε die lineare Verkürzung oder Verlängerung, gemessen im Sinne der Kraft, v die Volumsveränderung, und k und K die Coëfficienten der linearen oder cubischen Zusammendrückbarkeit oder Ausdehnbarkeit als die Constanten bei homogenen Körpern.

Bei einem im Sinne der Länge gezogenen Prisma oder Cylinder hat man:

$$v = \frac{k}{k+2K}\varepsilon.$$

Damit diese Formel mit dem Poisson'schen Gesetz übereinstimme, muſs man setzen $k = 2K$. Allein nach dem Resultat unserer Versuche hat man $k = K$ und substituirte man dieſs in die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung, so erhält man andere Gleichungen, die man nun auf mehre besondere Fälle anwenden kann. So erhält man Formeln für einen elastischen Faden, für eine volle oder hohle Kugel, für eine volle oder hohle Röhre, für einen Cylinder mit ebenen oder halbkugelförmigen Grundflächen. Diese letzteren Formeln, angewandt auf Herrn Regnault's Versuche über die cubische Zusammendrückbarkeit starrer Hüllen hat mir ein neues Mittel der Bestätigung geliefert, wovon hier die Resultate:

Hülle.	Cubische Zusammendrückbarkeit für 1 Atmosph. auf 1 Quadratcentm.	Elasticitätscoëfficient pro Quadratmillimet., in Kilogrm., nach den alten Formeln.	den neuen Formeln.	der Verlängerung.
Kupferne Kugel	0,0000013377	11550	10266	10519 [1])
Messingene Kugel	0,0000014788	10447	9287	9277 [2])
Gläserner Cylinder mit hemisph. Grundflächen	0,0000022897	6748	5998	6040 [3])

Unsere Rechnungen erklären gleichfalls den scheinbar widersprechenden Versuch, welchen Hr. Oersted mit Anwendung eines bleiernen Piëzometers angestellt hat [4]).

Unsere Gleichung $k=K$ giebt, wenn die Bezeichnungen des Hrn. Cauchy beibehalten werden, $R=-3G$, eine Gleichung, welcher man genügt, wenn man setzt $f(r)=r^{-14}$.

Folgendes sind einige der in unseren Formeln enthaltenen Gesetze:

1) Die cubische Zusammendrückbarkeit ist gleich der linearen.

2) Der lineare Elasticitätscoëfficient ist gleich drei Vierteln des Verhältnisses zwischen den Hauptzug- oder -Druck und der bewirkten Verlängerung oder Verkürzung.

3) Wenn ein Cylinder oder Prisma im Sinne der Länge gezogen wird, so ist die Volumszunahme auf die Volumseinheit gleich dem Drittel der Verlängerung auf die Längeneinheit.

4) Wird ein Prisma oder Cylinder zusammengedrückt *a*) auf seinen beiden Grundflächen, während der Rest der Oberfläche frei bleibt, *b*) auf einer seiner Grundflächen, während das Uebrige von einer unausdehnsamen Büchse

1) Angelassenes Kupfer. — *Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XII, p.* 421. (Ann. Egzbd. II, S. 36.)

2) Berliner Messing. — *Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XII, p.* 598. (Ann. Ergzbd. II, S. 89.)

3) Feines Natronglas. — Chevandier und Wertheim, *Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XIX, p.* 137. (Ann. Ergzbd. II, S. 115.)

4) *Ann. de chim. et de phys., Ser. II, T. XXXVIII, p.* 327.

eingeschlossen ist, *c*) gleichmäſsig auf seiner ganzen Oberfläche, so verhalten sich die Kräfte, welche man in diesen drei Fällen anwenden muſs, um im Sinn der Axe eine gleiche Verkürzung hervorzubringen, wie $1 : \frac{3}{2} : 3$, und, bei gleicher Kraft, die Verkürzungen wie 3, 2, 1.

5) Die Schallgeschwindigkeit in einer Kugel oder einer unbegränzten Masse verhält sich zu der in einem Faden von derselben Substanz wie $\sqrt{\frac{3}{2}} : 1$.

6) Man genügt zugleich der Rechnung und den Versuchen, wenn man annimmt, *die Molecularkraft nehme ab im umgekehrten Verhältniſs der vierzehnten Potenz der Entfernung.*

Alle diese Entwicklungen geschahen in der Voraussetzung, daſs die Gleichung $k = K$ strenge für alle starren Körper gelte. Allein abgesehen von den Wirkungen der Härtung und der unvollkommenen Homogenität der Körper, mit denen wir operiren konnten, wäre es möglich, daſs diese Gleichung geringe Abänderungen nach der Natur der Substanz erführe.

Es bedarf neuer Untersuchungen, um zu ermitteln, ob dergleichen Unterschiede vorhanden seyen, wie sie mit der Temperatur variiren, und ob sie nicht den Widerspruch erklären, den man zwischen der aus Schwingungen und der aus Verlängerungen hergeleiteten Schallgeschwindigkeit antrifft.

XVII. *Ueber den Gebrauch der Gutta Percha als Elektricitäts-Isolator; von Michael Faraday.*

(Ein Brief an Hrn. Phillips im *Phil. Magazine, Ser. III, Vol. XXXII, p.* 165.)

Kürzlich habe ich gefunden, daſs die Gutta Percha sehr nützlich ist zu elektrischen Versuchen; deshalb, und damit auch Andere aus deren Eigenschaften Vortheil ziehen mögen, übersende ich Ihnen diese Notiz zum Einrücken in das

Philosophical Magazine. Der Gebrauch der Gutta Percha beruht auf dem hohen Isolationsvermögen, welches sie unter den gewöhnlichen Umständen besitzt und bei atmosphärischen Zuständen bewahrt, welche die Oberfläche des Glases zu einem guten Leiter machen. So wie sie aus der Hand des Fabrikanten kommt, ist sie zwar nicht immer gleich gut; allein es hält nicht schwer sie in den besten Zustand zu versetzen. Ich will zunächst die Eigenschaften einer guten Gutta Percha beschreiben, und dann die Abweichungen angeben. Ein gutes Stück isolirt eben so vollkommen wie ein gleiches Stück Schellack, es mag die Form einer Tafel, eines Stabes oder eines Fadens besitzen; allein da es zäh und biegsam in der Kälte und weich in der Wärme ist, so thut es in vielen Fällen bessere Dienste als das spröde Schellack. So liefert es bei Vertheilungsversuchen sehr gute, dem Brechen nicht ausgesetzte Handhaben zu den Elektricitätsträgern (*carriers of electricity*). In der Form von Streifen und Schnüren bildet sie ein vortrefflich isolirendes Aufhängemittel, und als Platten liefert sie die zweckmäſsigsten isolirenden Unterlagen. Für die Stiele der Goldblatt-Elektrometer bildet sie vortrefflich isolirende Stöpsel, wenn sie in Röhren eingeschlossen werden; gröſsere Stöpsel geben gut isolirende Fütterungen für temporäre elektrische Vorrichtungen. Cylinder aus derselben von einem halben Zoll und mehr im Durchmesser besitzen groſse Steifheit, und bilden vortrefflich isolirende Stützen.

Wegen seiner guten Isolation ist sie ferner eine vortreffliche Substanz zur Erregung negativer Elektricität. Es ist kaum möglich eine bei den Schuhmachern käufliche Sohle aus dem Papier oder in die Hand zu nehmen, ohne einen solchen Grad von Elektricität zu entwickeln, daſs damit die Blätter eines Elektrometers um ein oder mehre Zoll divergirend gemacht werden können. Das leiseste Streichen mit der Hand, dem Gesichte, der Kleidung oder irgend einer andern Substanz versetzt sie in den elektrischen Zustand, wenn sie noch nicht darin war. Einige Gutta Percha wird in sehr dünnen Tafeln verkauft, die wie geölte

Digitized by Google

Seide aussehen; wenn ein Streifen von dieser zwischen den Fingern hindurchgezogen wird, ist sie so elektrisch, dafs sie an der Hand haftet und Papierstücke anzieht. Hienach sollte man meinen, eine dickere Tafel der Substanz würde eine Elektrisirmaschine zur Erzeugung negativer Elektricität abgeben.

Was ferner die vertheilende Wirkung betrifft, so liefert eine Tafel der Substanz einen vortrefflichen Elektrophor oder dient, wenn man sie belegt, als Leidner Flasche.

Wie gesagt ist jede Gutta Percha nicht ein gleich guter Isolator. Diejenige, welche es nicht ist (und sie macht etwa die Hälfte von der aus, die, in Läden gekauft, durch meine Hände gegangen ist) entlud entweder ein Elektrometer so, wie es ein Stück Papier oder Holz gethan haben würde, oder brachte es bei Berührung sehr zum Zusammenfallen, dem jedoch bei ihrer Entfernung eine volle Divergenz der Blätter folgte. Die letztere Wirkung entspringt, wie ich gefunden, aus einer leitenden Portion innerhalb der Masse, welche äufserlich mit einer nicht leitenden Schicht bekleidet ist. Wenn ein gut isolirendes Stück durchschnitten wird, so hat die Schnittfläche einen Harzglanz und eine compacte Beschaffenheit, während sie bei einem leitenden Stück nicht denselben Grad von Glanz besitzt, sich weniger durchscheinend erweist, und mehr das Ansehen einer erstarrten trüben Lösung besitzt. Wie ich glaube werden zur Zubereitung der käuflichen Gutta Percha sowohl feuchte Dampf- als Wasserbäder gebraucht, und der Unterschied der Sorten möchte abhängen von der Art, wie diese, und das spätere Auswalzen zwischen heifsen Cylindern angewandt werden. Wenn man indefs ein leitendes Stück in einem Strome heifser Luft oder in einem Glase über einer niedrigen Gasflamme erwärmt, ausstreckt, faltet und einige Zeit zwischen den Fingern knetet, wie wenn man darin befindliche Feuchtigkeit ausdrücken wollte, so wird es ein eben so guter Isolator als das beste.

Ich habe ein gutes Stück eine Stunde lang in Wasser eingeweicht, darauf herausgenommen, abgewischt und einige

Minuten der Luft ausgesetzt; es isolirte nun so gut wie je. Ein anderes Stück ward vier Tage eingeweicht, dann abgewischt und getrocknet; anfangs zeigte es nur ein schwaches Isolationsvermögen; allein nachdem es zwölf Stunden unter gewöhnlichen Umständen an der Luft gelegen, war es so gut wie je. Ich habe nicht gefunden, daſs ein nicht isolirendes Stück durch achttägiges Liegen in einem Trocken-Schrank (*a warm air cupboard*) sehr verbessert ward; eine äuſsere Schicht ward nicht-leitend; allein wenn frische Schnittflächen mit dem Elektrometer und Finger in Berührung gesetzt wurden, zeigte sich das Innere noch leitend.

Als Gutta Percha, sowohl von gutem als von schlechtem Isolationsvermögen, einer allmälig bis 350° oder 380° F. gesteigerten Temperatur ausgesetzt wurde, gab es einen bedeutenden Antheil Wasser aus. Nach dem Erkalten hatte die rückständige Masse im Allgemeinen die Eigenschaften der Gutta Percha und isolirte gut. Die ursprüngliche Substanz ist wahrscheinlich ein Gemenge aus mehren Stoffen; ob darin das Wasser als Hydrat vorhanden, oder ob es aus einer tieferen Veränderung eines oder des anderen Bestandtheils gebildet worden sey, vermag ich nicht zu sagen.

Zusatz. Da sonst noch nicht in diesen Annalen von der Gutta Percha die Rede war, so dürfte es nicht überflüssig seyn, aus einer in Silliman's Journ. (Sept. 1847) enthaltenen, aus dem *Lond. Bot. Journ., Jan.* 1847, genommenen Notiz das Folgende hier mitzutheilen.

Wie es scheint ist der Dr. Montgomerie der Erste, welcher die Gutta Percha zur Kenntniſs des Publicums brachte [1]). In dem *Magazine of Science and Arts*, 1845, schreibt er: »Ich kann auf die eigentliche Entdeckung der

1) Dem *Mechan Magaz.* (*Mai* 1847) zufolge soll Hr. J. d'Almerida i. J. 1843 die Gutta Percha von Singapore nach England gebracht haben. — Wie stimmt dieſs aber mit der weiterhin folgenden Angabe, daſs die Substanz schon 1842 von Singapore in groſsen Massen ausgeführt worden sey. *P.*

Gutta Percha keinen Anspruch machen, denn obwohl sie den Europäern ganz unbekannt war, besaſsen doch einige Bewohner gewisser Theile der Malayischen Wälder Kenntniſs von ihr, obwohl andere in den benachbarten Dörfern niemals von ihr gehört hatten. Der Gebrauch der Substanz war sehr eingeschränkt, denn ich konnte nur erfahren, daſs sie zuweilen statt des Holzes oder Büffelhorns zu Handgriffen für die *Parangs* (*Wood-choppers*) angewandt wurde. Schon 1822, als ich Hülfs-Chirurg zu Singapore war, hörte ich neben Kautschuck von Gutta Percha sprechen, von welcher mir einige sehr schöne Proben gebracht wurden. Dann fährt er fort: es giebt drei Arten dieser Substanz, *Gutta Girek*, *Gutta Tuban* und *Gutta Percha*. Das *ch* in dem letzteren Wort wird von den Malayen, wie in dem englischen Worte *perch* (also wie *tsch* im Deutschen) ausgesprochen. Der Name ist rein malayisch; *gutta* sagt so viel wie Gummi oder concreter Pflanzensaft, und *Percha* ist der Baum, von welchem es genommen wird. Der Baum muſs wohl in Sumatra vorkommen, und von daher seinen Namen haben, denn Sumatra heiſst bei den Malayen *Pulo Percha*; indeſs, obschon die Straſse von Malacca nur einen Grad nördlich von Singapore liegt, konnte ich nicht finden, daſs die Substanz dort oder in Sumatra bekannt sey.

Von den Malayen lernte Dr. M. an der Percha die Eigenschaft kennen, wegen welcher sie seit kurzer Zeit in Europa so geschätzt wird, nämlich die: in siedendem Wasser weich und knetbar zu werden, und beim Erkalten wieder die ursprüngliche Festigkeit anzunehmen. Auch erfuhr er von ihnen, daſs die Percha ein sehr groſser Baum sey, der im Stamm einen Durchmesser von drei bis vier Fuſs erreiche, dessen Holz aber keinen Werth als Baumaterial habe. (Hr. Th. Lobb in Singapore, welcher auf seinen botanischen Excursionen den Baum entdeckte und denselben zu den Sapotaceen rechnet, sandte Proben des Holzes ein, nach welchen dasselbe eine eigenthümlich weiche, faserige, schwammige Beschaffenheit hat, eine gelbe Farbe besitzt und mit zahlreichen Längsgefäſsen durchzogen ist, die den Saft ent-

halten und wie Ebenholz schwarze Linien bilden). Die Früchte enthalten ein festes, eſsbares Oel, welches den Eingebornen zur Nahrung dient. Der Baum findet sich nicht nur in vielen Theilen der Insel *Singapore*, sondern auch in den Wäldern von *Johore*, an der Spitze der Halbinsel von *Malacca*. Ferner soll er wachsen zu *Coti*, an der Südostküste von *Borneo*, nach Hrn. Brooke auch zu Sarawak, wo das Volk ihn *Niato* nennt, aber mit den Eigenschaften des Saftes unbekannt ist. Hr. B. glaubt, daſs er überall auf Borneo und auf den vielen tausend Inseln südwärts der Straſse von Singapore vorkomme. Das beweise der Umstand, daſs seit dem Jahre 1842, wo die Gutta Percha zuerst bekannt geworden, viele hundert Tonnen Gutta Percha von Singapore ausgeführt seyen. Es ist jedoch zu fürchten, daſs diese Ausbeute in Kurzem abnehmen und der Preis der Substanz steigen werde, denn die Einwohner gewinnen sie auf eine schonungslose Weise, fällen oft prächtige Bäume von vielleicht 50- oder 100jährigem Alter um 20 bis 30 Pfund Gummi zu erlangen, was die gröſste Menge ist, die je ein Baum liefern kann.

Nach Soubeiran [1]) besitzt die Gutta Percha das spec. Gew. 0,9791 (nur wenig höher als das des Kautschucks 0,9355), und, sobald sie durch successives Auskochen mit Wasser, Aether und Alkohol von einem geringen Gehalt an vegetabilischer Säure und zweien Harzen befreit worden ist, auch beinahe dieselbe Elementarzusammensetzung wie das Kautschuck. S. fand nämlich 87,8 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff, während das Kautschuck nach Faraday aus 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff besteht [2]).

Das beste Lösemittel der Gutta Percha ist Terpenthinöl, mit welchem sie eine klare und farblose Lösung giebt. Aus dieser läſst sich entweder durch Fällung mit Weingeist oder durch Abdampfen die Gutta Percha in unveränderter Beschaffenheit wieder erhalten.

1) *Journ. de Pharm. et de chim., Jan.* 1847.

2) Hr. Douglas Maclagan fand für die Gutta Percha die Zusammensetzung 86,36 C und 12,15 H (wobei ein Verlust von 1,46), *Edinb. N. Journ. of Science, Vol. XXXIX, p.* 238.

XVIII. *Cylindrische Schneemassen auf den Orkney-Inseln.*

Nach Hrn. Ch. Clouston, zu Sandwick Manse bei Stromneſs, trug sich in dessen Kirchspiel, wie es scheint am 10. Febr. 1847, das folgende merkwürdige Ereigniſs zu. In der Nacht war viel Schnee gefallen, welcher den Boden einige Zoll hoch bedeckte, und auf diesem Teppiche lagen tausende von groſsen Schneemassen, die einen seltsamen Contrast zu der ebenen Unterlage bildeten. Hie und da lag eine einzelne Masse, aber meistens fanden sie sich vereint auf Flecken von einem Morgen (*acre*) bis zu Hunderten in Gröſse, und diese Gruppen waren getrennt durch Räume von einer halben (engl.) Meile, wo nicht eine einzige vorhanden war. Von Weitem sahen die Felder aus, wie wenn sie mit beschneiten Düngerhaufen überfahren waren, aber näher betrachtet erwiesen sich die Massen alle cylindrisch, als hohle geriefelte Walzen, gewissermaſsen durch ihre Leichtigkeit und Weiſse den Schwandaunen-Muffen der Damen ähnlich, aber meistens viel gröſser. Die gröſste, welche gemessen wurde, hielt 3½ Fuſs in Länge und 7 Fuſs im Umfang. Eine von 3 Fuſs Länge und 6½ Fuſs Umfang wog 64 Pfund. Sie waren in der Mitte nicht ganz hohl, alle aber hatten an einem Ende eine konische Höhlung, und viele eine Oeffnung, durch welche man hindurchsehen konnte. Wenn man den Kopf hineinsteckte, so lieſs sich bei hellem Sonnenschein eine concentrische Structur der Cylinder erkennen. Ihr Vorkommen war auf eine Fläche von etwa 5 (engl.) Meilen in Länge und einer in Breite, oder auf etwa 400 Morgen (*acres*) beschränkt. Auf einem Morgen zählte Hr. C. 133 Massen, und nach einem Ueberschlag setzt er die Gesammtheit derselben auf 40000. Hinsichtlich der Bildung dieser sonderbaren Massen, hegt Hr. C. die Ansicht, daſs sie dem Winde ihre Entstehung verdankten, wie dieſs besonders aus der Lage derselben an der Leeseite der Hügel, etwas entfernt von deren Gipfeln, hervorzugehen schien. (*Phil. Mag.*, *Vol. XXXI*, *p.* 301. — Hr. Shepard bemerkt in Silliman's *Journ.* (Sept. 1847), daſs eine ähnliche Erscheinung bereits im Januar 1808 in Morris-County, Staat New-York, beobachtet worden sey).

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

1848. ANNALEN №. 6.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXIV.

I. *Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Reflexion; von H. Knoblauch.*

Daſs *die strahlende Wärme durch Reflexion von Glasspiegeln poralisirbar* sey, ist von Bérard [1]) entdeckt und von P. Erman [2]) bestätigt worden. Beide bedienten sich bei ihren Untersuchungen zweier unbelegter Spiegel und concentrirten die von dem zweiten zurückgeworfenen Strahlen durch einen Metallreflector, in dessen Brennpunkt sich ein geschwärztes Luftthermometer befand. Nach ihnen haben sich Baden Powell [3]) und Nobili [4]) vergebens bemüht, diese Beobachtungen auf eine befriedigende Weise zu wiederholen. — Indeſs ist es Forbes [5]) gelungen, die Polarisation der von einem Satze *Glimmerplatten* reflectirten Wärmestrahlen durch eine Vorrichtung gleicher Art, welche in Verbindung mit einer Thermosäule gedreht werden konnte, nachzuweisen.

Bei Anwendung von *Metallspiegeln* haben Bérard [6]) und Nobili [7]) keine Polarisation wahrgenommen, woge-

1) 1812. *Mém. de phys. et de chim. de la société d'Arcueil, T. III, p.* 24 bis 29, 46. — Gilb. Annalen, Bd. 46. S. 383, 384.

2) 1819. Abhandl. der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin, S. 404 bis 410.

3) 1830. Brewster's *Edinb. Journ. of Science N. S. Vol. III, p.* 297 bis 304; *V, p.* 206 bis 209. — Poggend. Annal., Bd. 21, S. 311 bis 315.

4) 1834. *Bibl. univ. T. LVII, p.* 8. — Poggend. Annal., Bd. 36, S. 531.

5) 1835. *Phil. Mag.* 3d *ser. Vol. VI, p.* 214, 371 (*VIII, p.* 426, 428), *XII,* 553 bis 557.

6) 1812. *Mém. de la soc. d'Arcueil, T. III, p.* 29.

7) 1834. *Bibl. univ. LVII, p.* 9. — Poggend. Annal. Bd. 36, S. 531.

Digitized by Google

gen Forbes [1]) eine solche, besonders nach mehrmaliger Reflexion beobachtet haben will.

Die Abhängigkeit der Polarisation von dem Reflexionswinkel hat Forbes [2]), später auch Melloni [3]), auf einem indirecten Wege am *Glimmer* zu ermitteln gesucht, nachdem das directe Verfahren des Ersteren weder bei diesem Körper [4]) noch bei Metallen [5]) zu entscheidenden Resultaten geführt hatte. Mit Glasspiegeln sind in der gedachten Rücksicht noch keine Versuche angestellt worden.

Ich bin daher bemüht gewesen, direct zu untersuchen, *in wie weit die Güte der Polarisation der Wärmestrahlen mit ihrem Reflexionswinkel an Glas- und Metallspiegeln zusammenhängt.*

Zu dem Ende liefs ich die Wärmestrahlen unter verschiedenen Winkeln von den genannten Körpern reflectiren und prüfte mittelst eines drehbaren Nicol'schen Prismas und eines hinter demselben aufgestellten Thermomultiplicators den jedesmaligen Grad der Polarisation.

Um die höchste, beim schwarzen Glase ohnediefs nicht sehr bedeutende Intensität der Strahlen zu erhalten, setzte ich den zum Versuch dienenden Spiegel unmittelbar auf das Uhrwerk des Heliostaten auf, das ihn in 48 Stunden ein Mal um seine Axe drehte. Während auf diese Weise die reflectirten Strahlen eine unveränderte Richtung gegen den analysirenden Apparat behielten, änderte sich freilich der Winkel, den die einfallenden Strahlen mit dem Spiegel bildeten. Da jedoch diese Aenderung während 2 Minuten nur $0^{\circ},25$ beträgt, die wiederholte Anstellung eines Versuchs aber nicht mehr als 1,5 bis 2 Minuten erfordert, so kann der durch den veränderten Stand der Sonne und die

1) 1836. *Phil. Mag. XII*, p. 558, 559.

2) 1836. *Phil. Mag. XII*, p. 556, 557, 559.

3) 1837. *Annal. de chim. et de phys. LXV*, p. 5 ff.. — Poggend. Annal. Bd. 43, S. 45, S. 257 bis 260.

4) 1836. *Edinb. Philos. Transact. T. XIII*, p. 466.

5) 1836. *Phil. Mag. XII*, p. 559.

Drehung des Spiegels herbeigeführte Fehler die mitzutheilenden Resultate, welche sich auf eine Aenderung des Einfallswinkels von 5 zu 5 Graden beziehen, nicht auf eine merkliche Weise getrübt haben. Ueberdieſs war es möglich, ihn dadurch noch zu vermindern, daſs man die Strahlen beim Beginn des Experiments unter einem etwas zu groſsen Winkel gegen die reflectirende Fläche auffallen lieſs, da die gedachte Anordnung des Apparats diesen Winkel [1]) um die bezeichnete Gröſse zu verkleinern strebte [2]).

Zu der einen Versuchsreihe bediente ich mich eines in der Masse *schwarzen Glasspiegels*, welcher mir zu diesen Beobachtungen am geeignetsten zu seyn schien, weil er bei seiner geringen Diathermanität am wenigsten den störenden Einfluſs der von der Hinterfläche reflectirten Wärmestrahlen fürchten lieſs, namentlich bei einer Dicke von $6^{mm},75$, wie er zu meinen Versuchen angewandt wurde [3]).

1) Zur Bestimmung des Winkels, den die Strahlen mit dem Spiegel bildeten (welche bei jeder neuen Einstellung nothwendig war), setzte ich senkrecht auf den Spiegel, in der Einfallsebene der Sonnenstrahlen einen in Grade getheilten Halbkreis von $4^{cm},8$ Radius auf. Befestigte man an der Peripherie des Kreises, senkrecht gegen die Ebene desselben, einen undurchsichtigen Körper, z. B. einen Metallstab mit scharfer Kante von $6^{cm},9$ Länge, so gab sein Schatten die Richtung an, in der die Strahlen den Halbkreis zu beiden Seiten streiften und in der sie auf den Spiegel auffielen.

Sollte nun die Neigung der Sonnenstrahlen gegen den Spiegel gemessen werden, so hatte man nur den Metallstab an der Peripherie des Halbkreises so lange zu verschieben, bis sein Schatten durch die Mitte des Kreises ging. Der Schatten bildete alsdann einen Radius, welcher den zu bestimmenden Winkel unmittelbar an der Kreistheilung ablesen lieſs. — Oder wollte man den Spiegel unter einem gewissen Winkel gegen die Strahlen einstellen, so war der Metallstab auf dem bestimmten Grade der Theilung zu befestigen und der Spiegel so um seine Axe zu drehen, daſs der bezeichnete Schatten in die Mitte des Kreises eintraf.

2) Während der am Nachmittage angestellten Beobachtungen.

3) Weiſses, auf der Rückseite geschwärztes Glas, dessen man sich in der Regel zur Polarisation der sichtbaren Strahlen bedient, ist zu Untersuchungen der bezeichneten Art nicht anwendbar, weil bei ihm die Absorption der zur Hinterfläche gelangenden Strahlen nicht vollkommen genug stattfindet.

Die zweite Beobachtungsreihe stellte ich mit einem *Stahlspiegel* an von den oben (S. 3) angegebenen Dimensionen, denen die des Glasspiegels mit Ausnahme der so eben bezeichneten Dicke gleich waren.

Sowohl der Einheit der Methode als anderer Rücksichten wegen, wäre es wünschenswerth gewesen, sich auch als analysirender Vorrichtung eines Reflexionsapparates zu bedienen. Allein die groſse Schwierigkeit, das Thermoskop mit einem solchen Apparate zu drehen und es zugleich bei stets veränderter Lage vor allen Nebeneinflüssen zu bewahren — eine Schwierigkeit, welche auch Melloni [1]) anerkennt — bewog mich, statt dessen ein Nicol'sches Prisma zu wählen, zumal ich mich schon früher von der Empfindlichkeit dieses Prüfungsmittels überzeugt hatte. — Freilich konnte ich mir nicht verhehlen, daſs ich auf diese Weise in Bezug auf die vom schwarzen Glase reflectirten Wärmestrahlen ähnlich verfuhr, als ob ich die Polarisation der *sichtbaren* Strahlen, nachdem sie von einem farbigen Glase reflectirt waren, mit einem gefärbten Turmalin hätte untersuchen wollen. Der Versuch belehrte mich indeſs, daſs die aus jenem Glase austretenden Strahlen vorzugsweise wenig geeignet wären, durch Kalkspath hindurchzugehen.

Die Anwendung eines Nicol'schen Prismas gewährte also in diesem Falle den Vortheil, gerade diejenigen Wärmestrahlen zu absorbiren, welche aus dem Innern des Glasspiegels wieder hervordrangen, und von denen man fürchten muſste, daſs sie durch Brechung zum Theil in entgegengesetztem Sinne wie durch die Reflexion polarisirt worden waren. Daſs diese Absorption bei einer Drehung des Nicols um 90° keine Unterschiede, durch welche man sich über die Polarisation hätte täuschen können, herbeiführte, bedarf kaum der Erwähnung.

Bei der Aufstellung des Apparats ist es besonders wichtig, der Axe des Nicol'schen Prismas (das bei meinen Versuchen eine Länge von 3^{cm} hatte), und der Thermosäule

1) 1837. *Ann. de chim. et de phys. LXV, p.* 5 ff. — Poggend. Bd. Annal. Bd. 43, S. 278.

genau die Richtung der reflectirten Strahlen zu geben. Um dieſs erreichen zu können, versah ich die Bahn, welche jene Instrumente trug, mit einer Vorrichtung, durch welche sie in drei auf einander senkrechten Richtungen gedreht, also in jede beliebige Lage gebracht werden konnte, und stellte vor dem Nicol'schen Prisma hinter einander zwei parallele Schirme mit runden Oeffnungen auf, deren Mittelpunkte in der Verlängerung seiner Axe lagen, und von denen diejenige, welche die Strahlen zuerst hindurchlieſs, etwas gröſser als die zweite war. Bildeten nun die sichtbaren Strahlen, welche mir bei dieser Gelegenheit als Anhalt dienten, nachdem sie die erste Oeffnung durchdrungen hatten, um die zweite einen vollkommen concentrischen Ring, so war der Apparat richtig eingestellt, und man hatte nur dafür zu sorgen, daſs die Axe des Nicol'schen Primas bei einer Drehung desselben um 90° ihre Lage nicht veränderte. Ich würde diese Umstände, deren Berücksichtigung sich im Grunde von selbst versteht, nicht erwähnen, wenn ich nicht aus eigener Erfahrung die mannigfachen Täuschungen kennen gelernt hätte, denen man sich bei Vernachlässigung eines derselben aussetzt.

Nach der Einstellung der Instrumente beobachtete man die Ablenkungen, welche die vom Spiegel reflectirten und durch das Nicol'sche Prisma zur quadratischen Oberfläche der Säule gelangenden Wärmestrahlen hervorbrachten, je nachdem der durch die stumpfen Winkel gehende Hauptschnitt des Kalkspaths mit der Reflexionsebene einen rechten Winkel bildete oder in diese Ebene gedreht worden war. Es reicht bei diesen Bestimmungen nicht hin, nur die jedesmaligen Stellungen der Multiplicatornadel aufzuzeichnen. Denn diese hat, in Folge einer geringen, unvermeidlichen Temperaturdifferenz auf beiden Seiten der Säule, ihre Gleichgewichtslage fast niemals auf dem Nullpunkt der Theilung. Es ist daher nothwendig, vor und nach dem eigentlichen Experiment jedesmal die Anzahl von Graden zu ermitteln, um welche die Nadel bereits ohne den Einfluſs der Wärmestrahlen, welche man absichtlich zur Thermosäule

gelangen läſst, abgelenkt ist. Dieſs geschieht, indem man ihre Abweichung nach dem Aufstellen eines Metallschirms beobachtet, durch den jede directe Strahlung von der Säule zurückgehalten wird.

So ergab sich z. B., nach einer Reflexion der Wärmestrahlen vom schwarzen Glasspiegel unter einem Winkel von 20°, eine Stellung der Galvanometernadel auf 12°,37, wenn der Hauptschnitt des Nicol'schen Kalkspathprismas auf der Reflexionsebene senkrecht stand, auf 9°,5, wenn er um 90° gedreht worden war. Das Einschalten des Metallschirms führte die Nadel auf 2°,25 zurück. Die wirklich durch die Wärmestrahlen hervorgebrachten Ablenkungen waren also, wie sich durch Abzug dieser 2°,25 von 12°,37 und 9°,5 ergiebt, 10°,12 für das Maximum und 7°,25 für das Minimum. Ihre Differenz 2°,87 entspricht dem polarisirten Antheil der Wärmestrahlen, wie ihn der analysirende Apparat nachweist. Je gröſser dieser Antheil im Vergleich mit der Wärmemenge ist, welche den Kalkspath im Maximum durchdringt, und welche in diesem Falle durch 10°,12 dargestellt wird, desto vollkommener hat die Polarisation am Spiegel stattgefunden. Der besseren Uebersicht wegen ist die polarisirte Wärme stets auf die unpolarisirte bezogen worden, indem man die letztere mit 100 bezeichnete. In dem vorliegenden Beispiel würde sie sich also zu dieser wie 2,87 : 10,12 [1]) oder wie 28,4 : 100 verhalten.

Die folgende Tabelle theilt die Werthe mit, welche sich in den verschiedenen Fällen des Versuchs auf die so eben angedeutete Weise ergeben haben.

Winkel, den die Wärmestrahlen mit dem *schwarzen Glasspiegel* bildeten.

70°	65°	60°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°	15°	10°

Antheil, welcher von einer gleich 100 gesetzten Wärmemenge polarisirt wird.

0,0	11,1	40,6	66,6	66,6	69,2	69,2	74,1	44,4	30,5	28,4	25,0	18,8.

1) Dieses Maximum der Wirkung konnte, wenngleich es bekanntlich nicht von unpolarisirten Strahlen herrührte, doch in sofern als Maaſs der un-

Es geht daraus hervor, *daſs die Güte der Polarisation anfangs zunimmt, je kleiner der Winkel wird, den die Wärmestrahlen mit dem schwarzen Glasspiegel bilden, daſs sie bei ungefähr 35° ihr Maximum erreicht, und sich von da ab vermindert, je flacher die Strahlen auf den Spiegel auffallen.*

Ganz auf dieselbe Weise wie mit dem Glasspiegel wurden die Versuche mit dem *Stahlspiegel* angestellt. Die bei jenem (S. 164) genommene Rücksicht, daſs die Wärmestrahlen bei der Reflexion eine Veränderung erlitten hätten, welche sich bei ihrem Durchgange durch den Nicol geltend machen konnte, fiel beim Stahlspiegel fort, da Melloni's [1]) und meine eigenen früheren Versuche [2]) gezeigt haben, daſs sich die von den Metallen zurückgeworfenen Wärmestrahlen gegen die bisher angewandten diathermanen Körper, zu denen auch Kalkspath gehört, genau wie die unreflectirten verhalten.

Die nachfolgende Uebersicht stellt die Werthe dar, zu denen ich bei der in Rede stehenden Untersuchung gelangt bin, und über deren Bedeutung nach den obigen Bemerkungen kein Zweifel mehr obwalten wird.

Winkel, den die Wärmestrahlen mit dem *Stahlspiegel* bildeten.

70°	65°	60°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°	15°	10°.

Antheil, welcher von einer gleich 100 gesetzten Wärmemenge polarisirt wird.

0,0	12,2	17,8	17,8	17,9	17,8	17,8	20,6	20,8	21,1	27,2	34,3	22,6.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, *daſs die Polarisation der vom Stahlspiegel reflectirten Wärmestrahlen verbessert wird, je mehr ihr Winkel gegen den Spiegel abnimmt, daſs aber bei etwa* 15° *ein Maximum eintritt, dem*

polarisirten Wärme angesehen werden, als die Polarisation bei der ihm zugehörigen Anordnung des Apparats nicht hervortrat.

1) 1835. *Bibl. univ. LVIII*, 1 ff. — Poggend. Annal. Bd. 35, S. 576.

2) 1845. Monatsber. der Berl. Acad. S. 170 ff. — Poggend. Annal. Bd. 65, S. 582 ff.; Bd. 71, S. 22 bis 27, S. 38 bis 44.

bei fortgesetzter Verkleinerung des gedachten Winkels eine Verminderung der Polarisation folgt.

Vergleicht man die Resultate dieser Versuchsreihe mit denen der vorigen, so ersieht man, *daſs das Maximum der Polarisation bei der Reflexion vom Stahlspiegel nicht allein bei einem andern Winkel, als bei der Reflexion vom Glase eintritt, sondern daſs auch dieses Maximum selbst, dem sich die Werthe der Polarisation nur sehr allmälig nähern, bedeutend niedriger, als das dem Glasspiegel angehörige ist.*

Es liegt hierin eins der Merkmale, welche die sogenannte *»elliptische« Polarisation* der Metallspiegel charakterisiren.

Die angeführten Zahlen haben, ihrem absoluten Werthe nach, nicht volle Gültigkeit, aber sie sind, wie eine wiederholte Anstellung der Versuche ergeben hat, in ihrem Verhältniſs zu einander hinreichend sicher, um die daraus abgeleiteten Gesetze als unzweifelhaft darzustellen.

Zum Schluſs dieses Abschnitts will ich noch eines *Vergleichs der vom schwarzen Glas- und vom Stahlspiegel bei verschiedener Incidenz reflectirten Wärme* gedenken, zu dem die mitgetheilten Untersuchungen unmittelbar Veranlassung darboten.

Es sind in dieser Beziehung schon früher von Forbes [1]), Buff [2]) de la Provostaye und Desains [3]) Versuche angestellt worden, von denen die des Ersteren, so wie die von de la Provostaye und Desains zu dem Resultate führten, daſs die Intensität der reflectirten Wärme beim Glasspiegel gesteigert, beim Metallspiegel aber vermindert wird, je flacher die Strahlen auf die reflectirende Fläche auffallen. Buff will dagegen in beiden Fällen eine Vermehrung der Intensität wahrgenommen haben.

1) 1839. *Proceed. of the Roy. Soc. of Edinb. March.* 18.

2) 1839. Wöhler's und Liebig's Annalen, Bd. 32, S. 166 bis 169.

3) 1847. *Compt. rend. T. XXIV, p.* 684.

Sowohl die Verschiedenheit dieser Angaben, als die geringe Vollständigkeit, in der die wirklichen Beobachtungen bisher veröffentlicht worden sind, veranlaſst mich zu den folgenden Mittheilungen.

Ich lieſs die Sonnenstrahlen einmal vom Glasspiegel, dann vom Stahlspiegel, die ich des schnelleren Vergleichs wegen beide auf den Heliostaten aufgesetzt hatte, in die Thermosäule hineinreflectiren, indem ich den Winkel, welchen sie mit dem Spiegel bildeten, auf die oben (S. 3 angegebene Weise bestimmte. Mittelst der nach allen Richtungen drehbaren Vorrichtung und der beiden durchbrochenen Diaphragmata (S. 165) war es möglich, die Strahlen stets senkrecht auf die mit Ruſs überzogene quadratische Fläche der Thermosäule gelangen zu lassen, wobei es, wie bei der Reflexion selbst, nicht ohne Bedeutung war, daſs sie als parallel betrachtet werden konnten. Die Ablenkung, welche ich auf diese Weise am Thermomultiplicator erhielt, betrug z. B. 10° als die Wärmestrahlen unter einem Winkel von 60 Graden vom schwarzen Glasspiegel, 56° als sie bei gleicher Neigung vom Stahlspiegel zurückgeworfen wurden. Sie belief sich aber in beiden Fällen auf 43°, als die Strahlen einen Winkel von 10 Graden mit den Spiegeln bildeten. Die weiteren Beobachtungen, welche sich bei dieser Untersuchung ergaben, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Winkel, den die Wärmestrahlen mit dem Spiegel bildeten.					
60°	50°	40°	30°	20°	10°
Ablenkung durch die vom *schwarzen Glasspiegel* reflectirten Strahlen.					
10,0	10,0	11,0	15,1	28,1	43,0
Ablenkung durch die vom *Stahlspiegel* reflectirten Strahlen.					
56,0	55,0	54,5	50,0	48,0	43,0

Man ersieht daraus, *daſs sich die Intensität der reflectirten Wärmestrahlen beim schwarzen Glasspiegel vermehrt, beim Stahlspiegel aber vermindert, je geringer ihre Neigung gegen die reflectirende Fläche wird.*

Digitized by Google

Die Steigerung der ersteren ist so bedeutend, daſs sie, wie das obige Beispiel zeigt, bei einem Reflexionswinkel von 10°, der Intensität der am Stahlspiegel reflectirten Wärme gleichkommt, während sie bei einem Winkel von 60° nur den sechsten Theil derselben beträgt.

Man darf dabei nicht vergessen, daſs man es bei der Reflexion vom Glase mit einer diathermanen Substanz, d. h. mit einem Körper zu thun hat, bei dem nicht die äuſserste Oberfläche allein wirksam ist, und daſs daher Untersuchungen der bezeichneten Art die Reflexionsphänomene nicht in ihrer einfachsten Form darstellen.

Meine Resultate stimmen, wie man sieht, mit denen von Forbes, de la Provostaye und Desains überein.

Wenn Buff in Betreff der Reflexion an Metallspiegeln diese Erscheinungen nicht beobachtet hat, so mag dieſs vielleicht darin seinen Grund haben, daſs er die Verkleinerung des Reflexionswinkels nicht über 30° [1]) hinaus fortsetzte, von wo an die Abnahme der Intensität der Wärmestrahlen erst bedeutender hervortritt.

II. *Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch einfache Brechung; von H. Knoblauch.*

(Vorgetragen in der physikal. Gesellsch. zu Berlin, am 9. Juli 1847.)

Forbes [2]), welcher die *Polarisation der Wärmestrahlen durch einfache Brechung* zuerst nachgewiesen hat, und Mel-

1) Oder, wie Buff sich ausdrückt: einen Incidenzwinkel von 60°. (Wöhl. und Lieb. Annal. Bd. 32, S. 166, 169.)

2) 1835. *Phil. Mag.* 3d *ser.*, *VI*, *p.* 209 bis 213, 371; *VII*, *p.* 349 bis 352; *VIII*, *p.* 249 (*VIII*, *p.* 426, 428); *XI*, *p.* 543; *XII*, *p.* 549 bis 553; *XIII*, *p.* 97 bis 105. — Poggend. Annal. Bd. 35, S. 554, 555; Bd. 37, S. 506; Bd. 45, S. 64 bis 74.

loni [1]), der seine Versuche wiederholte und weiter fortsetzte, haben sich dabei zweier Sätze von *Glimmerplatten* bedient, welche mit den einfallenden Strahlen einen Winkel bildeten, und von denen der eine vor dem Thermoskop gedreht werden konnte.

Die Resultate, zu denen sie dabei für *verschiedene Wärmequellen* gelangt sind, weichen in sofern von einander ab, als Forbes [2]) eine ungleiche, Melloni [3]) eine völlig gleiche Polarisation und Depolarisation der verschiedenen Wärmestrahlen gefunden haben will.

Dem Letzteren [4]) ist es gelungen, die bei der Polarisation durch einfache Brechung stattfindenden *Gesetze* zu ermitteln, nämlich:

1) daſs der Antheil der von den Glimmersäulen polarisirten Wärme desto gröſser ist, je kleiner der Winkel wird, welchen die geneigten Flächen mit den Strahlen bilden;

2) daſs die Wärmepolarisation, bei einer hinlänglichen Anzahl von Blättchen ein Maximum erreicht, auf dem sie bei allen geringeren Neigungen stehen bleibt;

3) daſs der (immer von der Fläche an gerechnete) Winkel, bei dem dieser unveränderliche Werth eintritt, mit der Anzahl der Glimmerblättchen zunimmt.

1) 1836. *Compt. rend. II, p.* 141 ff. — *Ann. de chim. et de phys. LXV, p.* 5 ff. — Poggend. Annal. Bd. 37, S. 495 ff; Bd. 43, S. 29 ff., S. 258 ff.

2) 1835. *Phil. Mag. VI, p.* 212, 213; *XI,* 542; *XII,* 550 bis 552; *XIII,* 97 bis 105. — Poggend. Annal. Bd. 35, S. 555; Bd. 45, S. 64 bis 74. — Depolarisation: *Phil. Mag. VI, p.* 286 bis 288, 291, 369; *XIII, p.* 102. — Poggend. Annal. Bd. 45, S. 70, 71.

3) 1836. *Compt. rend. II, p.* 141 ff.; *X,* 827 bis 832. — *Annal. de chim. et de phys. LXV,* 5 ff.; *LXVIII, p.* 107 ff.; *LXXV, p.* 375, 382 bis 386. — Poggend. Ann. Bd. 37, S. 495 ff.; Bd. 43, S. 20 ff., 260 ff., 270, 283, 285; Bd. 51, S. 74 bis 80; Bd. 53, S. 49, 55 bis 59. Depolarisation: Poggend. Annal. Bd. 43, S. 274 ff., S. 278 bis 281.

4) 1837. *Annal. de chim. et de phys. LXV, p.* 5 ff. — Poggend. Annal. Bd. 43, S. 35 bis 41.

In Hinsicht der berührten Streitfrage habe ich bisher keine Versuche angestellt. Indeſs bin ich bemüht gewesen, die Polarisation auch an *Glasplatten* nachzuweisen, von denen sich die Darstellung der Erscheinung in möglichster Einfachheit erwarten lieſs, da sie aus einem unkrystallinischen und in der That einfach brechenden Körper bestehen.

Der Parallelismus der Wärmestrahlen, auf den auch Melloni [1]) stets bei seinen Untersuchungen bedacht war, bot in den vorliegenden Experimenten namentlich den Vortheil dar, die durch die einfache Brechung an und für sich bewirkte Ablenkung der Wärmestrahlen von ihrer ursprünglichen Richtung so gering als möglich zu machen.

Ich hatte mir zwei metallene Rahmen verfertigen lassen, in die ich Glasplatten von 1^{mm} Dicke, $7^{cm},8$ Länge und $1^{cm},3$ Breite in beliebiger Anzahl einlegen und durch Federn festhalten konnte. Diesen Rahmen vermochte ich jede mögliche Neigung gegen die einfallenden Strahlen zu geben, eine Neigung, deren Gröſse durch den Winkel bestimmt wurde, welchen eine Normale auf die Glasplatten mit den Strahlen bildete, und den ich an einem getheilten Kreise ablas. Jeder der beiden Rahmen war zum Schutz gegen fremdartige Einwirkungen von einer innen geschwärzten, metallenen Büchse umschlossen, welche nur vor und hinter den Glassätzen mit einer Oeffnung versehen war, um den Ein- und Austritt der Wärmestrahlen zu gestatten. Der Apparat wurde so angeordnet, daſs die Brechungsebenen der hinter einander aufgestellten Glassätze einmal zusammenfielen, dann einen Winkel von 90° mit einander bildeten.

Es kam darauf an, das Verhältniſs der im ersten und zweiten Falle zum Thermoskop gelangenden Wärme bei verschiedenen Einfallswinkeln kennen zu lernen. Ich verfuhr dabei wieder so, daſs ich zuerst die Ablenkungen des Thermomultiplicators für die bezeichneten Stellungen der

1) 1836. *Compt. rend. II, p.* 96, 143. — *Annal. de chim. et de phys. LXI, p.* 387; *LXV,* 5 ff. — Poggend. Annal. Bd. 37, S. 219, 497; Bd. 39, S. 11; Bd 43, S. 32.

Digitized by Google

Glasplatten beobachtete, und darauf, nach dem Seite 165 und 166 angegebenen Princip, mittelst Einschalten eines Metallschirms den eigentlichen Nullpunkt dieser Angaben bestimmte. So zeigte sich z. B., wenn die Wärmestrahlen unter einem Winkel von 60° gegen die Normale der aus je 9 Platten bestehenden Glassätze einfielen, eine Abweichung der Galvanometernadel auf 18°,5 für parallele, auf 9° für gekreuzte Systeme. — Beim Zwischenstellen des Metallschirms kehrte die Nadel auf 6° zurück, so daſs die wirklich von den Wärmestrahlen herrührenden Ablenkungen nur 12°,5 und 3° betragen hatten. Das Verhältniſs ihrer Differenz: 9,5 zu 12,5 oder 76 : 100 stellt den Antheil der in diesem Falle durch Brechung polarisirten Wärme dar. Ich habe auch diesmal die sämmtlichen, auf die angegebene Weise erhaltenen Werthe in Theilen der mit 100 bezeichneten, nicht polarisirten Wärme ausgedrückt. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Winkel, den die Wärmestrahlen mit der Normale auf die *Glasplatten* bildeten.	Antheil, welcher von einer gleich 100 gesetzten Wärmemenge polarisirt wird, beobachtet bei Anwendung zweier Glassätze von je:			
	3 Platten.	6 Platten.	9 Platten.	12 Platten.
0°	0	0	0	0
20	0	0	0	13
40	0	13	25	50
60	21	53	76	100 [1])

1) Die Wiederholung derselben Versuche mit zwei Sätzen von *Glimmerplatten* führte zu folgenden Werthen:

Winkel, den die Wärmestrahlen mit der Normale auf die *Glimmerplatten* bildeten.	Antheil, welcher von einer gleich 100 gesetzten Wärmemenge polarisirt wird, beobachtet bei Anwendung zweier Glimmersätze von je:			
	3 Platten.	6 Platten.	9 Platten.	12 Platten.
0°	0,0	0,0	0,0	0,0
20	1,1	1,9	8,1	18,5
40	4,0	4,4	9,5	44,4
60	25,3	52,9	72,2	74,2

Es geht daraus hervor, daſs z. B. drei Glasplatten bei einem Einfallswinkel von 60°, wie sich bei der gekreuzten Stellung zweier Glassätze ergiebt, 21 auf 100 Wärmestrahlen polarisiren, und daſs 12 Glasplatten eine so vollständige Polarisation bewirken, daſs der etwa noch übrigbleibende unpolarisirte Antheil für die Wahrnehmung verschwindet, indem das Einschalten eines Metallschirms keinen merklichen Rückgang der Nadel mehr herbeiführt.

Ich würde die Versuche für eine gröſsere Zahl von Winkeln und eine verschiedenartigere Anzahl von Glasplatten fortgesetzt haben, wenn ich nicht gefürchtet hätte, bei einer weiteren Ausdehnung derselben, d. h. bei dem Anstellen von mehr als 80 Beobachtungen, welche schon die mitgetheilten Zahlen erforderten, eine Zeit zu überschreiten, in der ich die Resultate mit Recht für vergleichbar halten durfte.

Sowohl wegen der gröſseren Feinheit des Prüfungsmittels als um die Polarisation durch Brechung mit der durch Reflexion in gewissem Sinne vergleichen zu können, stellte ich die vorliegende Untersuchung auch in der Weise an, daſs ich mich als analysirender Vorrichtung, statt des zweiten Glassatzes, wieder eines Nicol'schen Prismas bediente. Dieſs konnte so gedreht werden, daſs der durch die stumpfen Winkel gehende Hauptschnitt des Kalkspaths einmal mit der Refractionsebene des polarisirenden Glassatzes zusammenfiel, das andere Mal einen Winkel von 90° mit derselben bildete.

Die Resultate, welche sich hierbei für verschiedene Einfallswinkel der Wärmestrahlen ergeben haben, indem man wieder die Differenz der thermoskopischen Angaben auf das jedesmal gleich 100 gesetzte Maximum bezog, sind in der folgenden Uebersicht enthalten.

Winkel, den die Wärmestrahlen mit der Normale auf die Glasplatten bildeten.	Antheil, welcher von einer gleich 100 gesetzten Wärmemenge polarisirt wird, beobachtet bei Anwendung eines *analysirenden Nicol'schen Prismas* und eines *polarisirenden Glassatzes* von:			
	3 Platten.	6 Platten.	9 Platten.	12 Platten.
0°	0,0	0,0	0,0	0,0
20	9,6	17,4	30,0	43,8
40	21,6	52,5	63,3	70,0
60	36,2	80,9	96,4	100,0

Bei diesem Verfahren zeigte sich also schon für einen Einfallswinkel von 20° bei 3 Glasplatten eine sehr merkliche Polarisation von 9,6 auf 100.

Das Maximum des Wärmedurchgangs fand bei derjenigen Stellung des Nicols statt, bei welcher sein Hauptschnitt in die Refractionsebene des Glassatzes fiel, das Minimum bei der darauf senkrechten Lage. In Bezug auf die Reflexionsebene hatten die Versuche des vorigen Abschnitts (S. 166) gerade das Entgegengesetzte ergeben.

Es ist somit unmittelbar nachgewiesen, daſs die Polarisationsebene der vom Glase reflectirten und der von ihm in derselben Ebene gebrochenen Wärmestrahlen einen Winkel von 90° mit einander bilden, ein Resultat, zu dem Melloni [1]) beim Glimmer auf einem anderen Wege gelangt war.

Betrachtet man also als Polarisationsebene der reflectirten Strahlen die Reflexionsebene selbst, so hat man sich *die Polarisationsebene der gebrochenen Wärme auf der Refractionsebene senkrecht* zu denken.

Um die Resultate von dem störenden Einflusse der Polarisation des metallenen Heliostatenspiegels unabhängig zu machen, bediente ich mich bei einer dritten Versuchsreihe des Nicol'schen Prismas als polarisirender und des Glassatzes als analysirender Vorrichtung. Diese Anordnung gewährte den Vortheil, die Wärmestrahlen immer in demselben Zustande, nämlich stets »linear« polarisirt zu den Glasplatten gelangen zu lassen. Das Verhältniſs, in welchem diese bei ungleicher Anzahl die unter verschiedenem Winkel ein-

1) 1837. *Annal. de chim. et de phys. LXV*, 5 ff. — Poggend. Annal. Bd. 43, S. 43 bis 45.

fallenden Strahlen polarisirten, wurde dieſsmal aus dem Grade geschlossen, in welchem sie die Polarisation der aus dem Nicol austretenden Wärme nachwiesen. Es war dazu nur nöthig, sie vor der Thermosäule so zu drehen, daſs ihre Refractionsebene einmal mit dem Hauptschnitt des Kalkspaths zusammenfiel, dann einen rechten Winkel mit demselben bildete.

Die Angaben des Thermoskops, welche ich bei dieser Gelegenheit erhielt, sind wieder dergestalt reducirt, daſs die jedesmalige Differenz zwischen Maximum und Minimum in Theilen des mit 100 bezeichneten Maximums ausgedrückt wurde.

Winkel, den die Wärmestrahlen mit der Normale auf die Glasplatten bildeten.	Antheil, welcher von einer gleich 100 gesetzten Wärmemenge polarisirt wird, beobachtet bei Anwendung eines *polarisirenden Nicol'schen Prismas* und eines *analysirenden Glassatzes* von:			
	3 Platten.	6 Platten.	9 Platten.	12 Platten.
0°	0,0	0,0	0,0	0,0
20	8,6	13,0	20,4	50,0
40	25,0	38,4	51,2	68,6
60	47,4	70,9	91,7	100,0

Aus allen bisher mitgetheilten Zahlen [1]) ergiebt sich, daſs *die Polarisation der Wärmestrahlen durch einfache Brechung zunimmt:*

1) *je gröſser bei einer constanten Anzahl von Glasplatten der Winkel wird, welchen ihre Normale mit den einfallenden Strahlen bildet;*

2) *je gröſser bei constantem Einfallswinkel der Wärmestrahlen, die Zahl der Glasplatten ist, welche sie durchdringen.*

Diese Steigerung der Polarisation ist zu auffallend, als daſs es nöthig wäre, einzelne Beispiele noch besonders hervorzuheben. Die Werthe verschiedener Tabellen sind natürlich nicht mit einander vergleichbar, weil sie an verschiedenen Tagen und mittelst verschiedener Apparate erhalten worden sind.

Meine

1) Von denen die der letzten Tafel die zuverlässigsten sind.

Meine Resultate schlieſsen sich, wie man sieht, an die oben (S. 171) erwähnten von Melloni an, zu denen die Untersuchung der Polarisation am Glimmer geführt hatte.

III. *Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Doppelbrechung; von H. Knoblauch.*

(Vorgetragen in der physikal Gesellsch. zu Berlin, am 20. Aug. 1847.)

1) Die Polarisation der Wärme durch *Turmaline* ist, nach einigen vergeblichen Versuchen von Melloni [1]) und Nobili [2]), zuerst von Forbes [3]) nachgewiesen worden, der dabei die *ungleiche Wirkung* erkannte, welche von einem und demselben Turmalinpaar auf *verschiedenartige Wärmestrahlen* ausgeübt wird. Melloni [4]) hat die gedachte Erscheinung später ebenfalls beobachtet und an *verschiedenen Turmalinplatten* genauer untersucht.

Ihm verdanken wir auch eine genügende Erklärung des ganzen dabei stattfindenden Vorgangs, welcher darauf beruht, daſs eins der durch Doppelbrechung entstehenden Bilder theilweise *absorbirt* wird, und somit die Wirkung der Polarisation an dem andern hervortreten kann.

Ich selbst habe in dieser Beziehung nur einen Versuch mit einem sehr schönen Paar *grüner Turmaline* angestellt, welches von 100, beim Parallelismus der Axen hindurch-

1) 1833. *Annal. de chim. et de phys.*, *LV*, *p.* 374. — *Bibl. univ.*, *LVIII*, *p.* 11. — Poggend. Annal., Bd. 35, S. 533, 553, 568.

2) 1834. *Bibl. univ.*, *LVII*, *p.* 8. — Poggend.-Annalen, Bd. 36, S. 531.

3) 1836. *Phil. Mag.*, *VI*, *p.* 205 bis 208, 371; *XII*, *p.* 549. — Poggend. Annal., Bd. 35, S. 554.

4) 1836. *Compt. rend.*, *II*, *p.* 95 bis 100, 140. — *Annal. de chim. et de phys.*, *LXI*, *p.* 375 ff.; *LXV*, 5 ff. — Poggend. Annalen, Bd. 37, S. 218 bis 225, 494.; Bd. 39, S. 10 ff.; Bd. 43, S. 18, 19, 262, 270.

gehenden Wärmestrahlen der Sonne 58,5 bei gekreuzter Axenstellung polarisirte.

2) *Nicol'sche Prismen* sind von Forbes [1]) ohne Erfolg angewandt worden, weil sie die Strahlen irdischer Wärmequellen in zu geringem Grade hindurchlieſsen.

Ganz vorzüglich haben sie sich dagegen bei meinen Polarisationsversuchen mit Sonnenwärme bewährt, wie aus dem bereits Mitgetheilten hervorgeht und durch die folgenden Beobachtungen bestätigt wird.

Stellte man nämlich zwei Prismen der bezeichneten Art, das eine von 2^{cm}, das andere von 3^{cm} Länge, dergestalt hinter einander auf, daſs die Wärmestrahlen parallel mit ihrer Längenaxe hindurchgingen [2]), so erhielt man am Thermomultiplicator eine Ablenkung von $9^{0},5$, wenn die Hauptschnitte der Kalkspathe gleich gerichtet waren. Diese Ablenkung verschwand aber vollkommen, wenn die Hauptschnitte einen Winkel von 90^{0} mit einander bildeten. Denn das Einschalten eines Metallschirms, welcher alle Wärmestrahlen auffing, führte keinen weiteren Rückgang der Nadel als die Drehung des einen Nicol'schen Prismas herbei.

Um diesen Grad von Polarisation zu erreichen, ist auſser einer sorgfältigen Aufstellung der Nicols eine Abblendung derselben so weit nöthig, daſs die Strahlen nicht zu den Seitenflächen der Prismen gelangen und dort eine störende Nebenreflexion erleiden können [3]).

1) 1835 *Phil. Mag. VI*, *p.* 289, Note.

2) Was auf die oben (S. 165) angegebene Weise erreicht wurde.

3) Welchen Einfluſs eine solche, an den Seitenflächen stattfindende Reflexion bisweilen ausüben kann, geht aus folgendem Versuche hervor, den ich schon vor längerer Zeit angestellt habe.

Mit Untersuchungen über die Durchstrahlung der Wärme verschiedener Quellen durch diathermane Körper beschäftigt, wandte ich auch zwei Stücke von farblosem Steinsalz in parallelepipedischer Form, beide 3^{cm} hoch und eben so breit, das eine aber von $1^{cm},5$, das andere von $4^{cm},25$ Dicke an. Schaltete ich das erstere zwischen der Thermosäule und einem dunklen erhitzten Metallcylinder ein, dessen Wärme eine Ablenkung von 25^{0} an dem mit der Säule verbundenen Multiplicator hervorgebracht hatte, so *verminderte* sich diese Ablenkung auf $24^{0},5$.

In dem vorliegenden Falle wurde dieſs durch metallene Diaphragmata bewirkt, in deren Mitte nur eine Oeffnung von 5^{mm} Durchmesser angebracht war.

Während die Polarisation bei Turmalinen durch theilweise *Absorption* eines der durch Doppelbrechung hervorgebrachten Bilder wahrnehmbar wurde, macht sie sich dieſsmal in Folge seiner durch *Reflexion* bewirkten Entfernung geltend.

In der *Vollkommenheit der Wärmepolarisation durch Nicol'sche Prismen* ist also zugleich *ein neuer Beleg für die totale Reflexion der Wärmestrahlen enthalten*, eine Erscheinung, welche zuerst am Glase von Herschel [1]), dann am Steinsalz von Melloni [2]) und Forbes [3]) beobachtet worden ist.

3) Es war von Interesse, die beiden durch einen natürlichen Kalkspath hervorgebrachten Wärmebilder (S. 4 ff.) in Bezug auf ihre Polarisationsverhältnisse zu untersuchen. Das beste Mittel dazu boten die Nicol'schen Prismen dar, welche, da sie ebenfalls aus Kalkspath bestehen, diese Er-

Sie *stieg* aber auf 36°,5, als ich das *dickere* Stück vor dem Thermoskop aufstellte. Noch überraschender war die Erscheinung bei Anwendung einer Argand'schen Lampe, deren Wärme in geringerem Maaſse als die des Metallcylinders vom Steinsalz absorbirt wurde. — Bei dieser stieg die Abweichung der Nadel nach dem Einschalten des dünneren Steinsalzes von 25° auf 28°,87; beim Einschalten des dickeren von 25° auf 41°,87.

Diese Resultate zeigen, wie *bedeutend die Reflexion der Wärmestrahlen an den Seitenflächen der eingeschalteten Körper werden kann*, da sie z. B. in dem vorliegenden Falle ungleich mehr Wärme zur Thermosäule gelangen läſst, als durch die Absorption des Steinsalzes zurückgehalten wird.

1) 1800. *Lond. Philos. Transact. f.* 1800, *p.* 301, 302 — Gilb. Annal., Bd. 10, S. 73.

2) 1835. *Bibl. univ., LVIII, p.* 12. — *Mém. de l'Acad., XIV, p.* 560. Poggend. Annal., Bd. 35, S. 569; Bd. 39, S. 556.

3) 1836. *Phil. Mag., VIII, p.* 248 (*VIII, p.* 429); *XII, p.* 557, 558; *XIII*, 180 bis 191. — Poggend. Annal., Bd. 37, S. 505; Bd. 45, S. 444 bis 458.

scheinungen der Doppelbrechung und Polarisation in ihrer einfachsten Gestalt darzustellen versprachen.

Forbes [1]) und Melloni [2]) haben in gedachter Beziehung schon mit Glimmer Versuche angestellt, aus denen sich der Zusammenhang jener Erscheinungen, z. B. die verschiedenen Depolarisationsverhältnisse, die auf einander senkrechte Polarisation der Doppelbilder u. s. w. ergeben haben.

Die vollkommene, bereits (S. 4 ff.) besprochene Trennung der beim Durchgange durch den Doppelspath entstehenden Wärmebilder machte es mir möglich, jedes derselben *einzeln* zu prüfen.

Dieſs geschah, indem ich hinter dem Krystall ein Nicol'sches Prisma, zu dem nur die eine Strahlengruppe gelangte, so aufstellte, daſs sein Hauptschnitt einmal dem des natürlichen Kalkspaths parallel, d. h. ebenfalls horizontal, dann vertical dagegen gerichtet war. Die aus dem Nicol austretenden Wärmestrahlen wirkten auf das Thermoskop, dessen Angaben beobachtet wurden. Es zeigte sich, daſs die der gewöhnlichen Brechung folgenden Strahlen die Multiplicatornadel um 3°,5 ablenkten, wenn die Hauptschnitte des natürlichen Kalkspaths und des Nicols gekreuzt waren, um 0°, wenn die Hauptschnitte in einer Ebene lagen. Dagegen brachte die auſserordentlich gebrochene Strahlengruppe bei der ersten Stellung des Nicol'schen Prismas keine Wirkung, bei der zweiten eine Ablenkung von ebenfalls 3°,5 hervor.

Es ist somit durch das directeste Verfahren, dessen man sich bedienen konnte, erwiesen, *daſs die beiden durch Doppelbrechung in einem Kalkspath mit natürlichen Flächen auftretenden Gruppen von Wärmestrahlen in zwei auf einander senkrechten Ebenen polarisirt sind.*

Es fragte sich, welchen Einfluſs diese Eigenthümlichkeit

1) 1835. *Phil. Mag.*, *VI*, *p.* 284 bis 291, 366 bis 371; *VII*, *p.* 352 (*VIII*, *p.* 428); *XII*, *p.* 549; *XIII*, *p.* 102 ff. — Poggend. Annal., Bd. 35, S. 555, Bd. 45, S. 70 ff.

2) 1837. *Annal. de chim. et de phys.*, *LXV*, *p.* 5 ff. — Poggend. Annal., Bd. 271 ff.

auf den Durchgang der Wärme durch zwei Nicol'sche Prismen und einen zwischen ihnen eingeschalteten Doppelspath bei verschiedenen Stellungen derselben ausüben würde.

Man stellte die Nicol'schen Prismen zunächst so, daſs sie *keine Wärme* zur Thermosäule gelangen lieſsen, d. h. daſs der Hauptschnitt des einen eine verticale, der des andern eine horizontale Lage hatte. Wurde darauf der zwischen ihnen befindliche Kalkspath in seiner Ebene umgedreht, so zeigte sich stets die gröſste Wirkung auf das Instrument, wenn der Hauptschnitt des Krystalls einen Winkel von 45° mit denen der Nicols bildete. Die Multiplicatornadel kehrte aber in ihre Gleichgewichtslage zurück, so oft der Hauptschnitt des Doppelspaths vertical oder horizontal gerichtet war.

Hatten dagegen die Nicol'schen Prismen eine solche Stellung, daſs sie das *Maximum der Wärmestrahlen* hindurchlieſsen, d. h. waren die Hauptschnitte beider parallel, so wurde die geringste Wirkung auf das Instrument ausgeübt, wenn der Hauptschnitt des eingeschalteten Doppelspaths um 45° gegen jene geneigt war, während die gröſsten Ablenkungen bei der verticalen oder horizontalen Lage desselben eintraten.

Es ergeben sich also in beiden Fällen für eine ganze Umdrehung des zwischengestellten Kalkspaths vier Maxima und vier Minima der thermischen Wirkung, und zwar so, daſs die Drehung des Kalkspaths, welche bei der ersten Stellung der Nicol'schen Prismen die Minima bedingt, bei der zweiten Stellung die Maxima herbeiführt.

Diese Erscheinungen sind erklärlich, wenn man bedenkt, daſs beim Durchgange der Wärmestrahlen durch den ersten Nicol und den natürlichen Doppelspath abwechselnd ein oder zwei Wärmebilder entstehen, nämlich ein Bild, wenn der Hauptschnitt des Krystalls vertical oder horizontal ist, und zwei Bilder von gleicher Intensität, wenn er eine Drehung von 45° erfahren hat.

Aus der vorigen Untersuchung wissen wir, daſs beide senkrecht auf einander polarisirt sind. In diesem Sinne un-

terscheiden sich also auch die Bilder, von denen das eine bei der verticalen, das andere bei der horizontalen Lage des Hauptschnitts auftritt.

Wird nun hinter dem drehbaren Kalkspath ein zweiter Nicol so aufgestellt, daſs er in Verbindung mit dem ersteren *keine Wärme* hindurchlassen würde, so hält er die einzelnen Bilder vollkommen zurück, jedes der beiden gleichzeitig vorhandenen aber nur zum Theil. Hat er dagegen eine solche Stellung, daſs die aus dem ersten Nicol austretende Wärme ihn *im Maximum* durchstrahlen würde, so läſst er jedes der einzelnen Bilder ungehindert hindurch, während die beiden gleichzeitig auftretenden wieder zum Theil aufgehalten werden.

Bei den nicht näher betrachteten Zwischenstellungen fanden die entsprechenden, nach dem Vorigen leicht zu übersehenden Verhältnisse statt.

Es blieb noch übrig, die absoluten Werthe der gedachten Maxima und Minima mit einander zu vergleichen. In dieser Beziehung fand sich:

1) *daſs die Maxima, welche bei der Drehung des natürlichen Kalkspaths zwischen den beiden Nicols mit gekreuzten Hauptschnitten auftreten, den Minimis gleich sind, welche sich bei der Drehung des Krystalls zwischen den Nicols mit parallelen Hauptschnitten ergeben;*

2) *daſs die Maxima, welche bei dieser zweiten Nicolstellung durch die Drehung des Kalkspaths hervorgebracht werden, doppelt so groſs als die ihr angehörigen Minima sind.*

Hatte man nämlich den eingeschalteten drehbaren Doppelspath so gestellt, daſs sein Hauptschnitt mit dem des ersten Nicol'schen Prismas einen Winkel von 45° bildete, so erhielt man stets dieselbe Ablenkung von 5° am Thermomultiplicator, man mochte den Hauptschnitt des zweiten Nicol'schen Prismas senkrecht gegen den des ersteren einstellen oder mit ihm in eine Ebene fallen lassen. Man wird sich aber erinnern, daſs gerade die bezeichnete Stellung des Doppelspaths für die erste Combination der Nicol'-

schen Prismen ein Maximum, für die zweite ein Minimum bedingte.

Wurde nun dieser Kalkspath, unter Beibehaltung der zweiten Nicolstellung, so gedreht, daſs sein Hauptschnitt eine verticale oder horizontale Lage erhielt, so beobachtete man eine Ablenkung von 10°, ein Beweis, daſs bei der Einstellung des Apparats für das Maximum der Wirkung doppelt so viel Wärmestrahlen wie zuvor zur Thermosäule gelangten.

Wir haben oben gesehen, daſs die Maxima der letzten Nicolstellung (bei welcher die Hauptschnitte einander parallel waren) dadurch herbeigeführt wurden, daſs ein Wärmebild ungehemmt durch den zweiten Nicol hindurchging, die Minima dadurch, daſs ein theilweises Zurückhalten zweier gleich intensiver Bilder erfolgte. — Finden wir jetzt, daſs diese Minima halb so groſs wie die Maxima sind, so ergiebt sich, daſs von den beiden gleichzeitig auftretenden Bildern, deren Summe vor dem Eintritt in den zweiten Nicol dieselbe Intensität wie das einzelne Wärmebild hat, gerade die Hälfte in dem gedachten Sinne verschwindet. — Dasselbe gilt von den Fällen, in denen bei gekreuzter Nicolstellung die Maxima beobachtet wurden.

Alle hier betrachteten Erscheinungen treten nicht auf, wenn, statt des Doppelspaths mit natürlichen Flächen, *ein senkrecht gegen die krystallographische Axe geschnittener Kalkspath* zwischen den beiden Nicol'schen Prismen eingeschaltet wird, eine Beobachtung, die keiner weiteren Erläuterung bedarf, da wir bereits aus früheren Untersuchungen (S. 8) wissen, daſs die Wärmestrahlen in einer, der Axe des Kalkspaths parallelen Richtung überhaupt keine Doppelbrechung erleiden.

Melloni [1]) hat früher die Wärmemengen, welche einen Bergkrystall oder einen Kalkspath nach verschiedenen

1) *Annal. de chim. et de phys.*, *LIII*, *p.* 63. — *Bibl. univ.*, *LVIII*, 10, 11. — Poggend. Annal., Bd. 35, S. 299, 568.

Axen durchdringen, als gleich erkannt. Da ich diese Versuche weiter fortgesetzt habe, so will ich den vorliegenden Bericht mit einem *Vergleiche des Durchgangs der strahlenden Wärme durch einen Kalkspath nach verschiedenen Richtungen* abschlieſsen, worüber wir Einiges schon aus den bisherigen Mittheilungen erfahren haben.

Die erste Frage war die, in welchem Verhältniſs die Strahlen irgend einer irdischen Wärmequelle, z. B. eines dunkeln erhitzten Metallcylinders durch einen Kalkspath hindurchgehen würden, je nachdem sie auf seine natürlichen Rhombenflächen oder auf künstiche, senkrecht gegen seine krystallographische Axe geschliffene Flächen auffielen.

Dieſs zu entscheiden, schaltete ich die beiden mehrerwähnten Krystalle, welche eine gleiche Durchsichtigkeit hatten, bei gleicher Dicke und Politur nach einander zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule ein. Es war dafür gesorgt, daſs beide eine und dieselbe Temperatur hatten, und durch metallene Diaphragmata, welche nur in der Mitte eine runde Oeffnung von $11^{mm},5$ Durchmesser frei lieſsen, so weit abgeblendet waren, daſs keine Strahlen zu den Seitenflächen der Krystalle gelangen, und an ihnen zum Nachtheil des Experiments reflectirt werden konnten. Die identische Einstellung der beiden Kalkspathe war durch eine Feder gesichert, in welche sich der auf einem Schlitten verschiebbare Rahmen, in den sie gefaſst waren, einfing.

Der Versuch ergab, daſs die Wärme des *dunkeln erhitzten Metallcylinders,* welche durch unmittelbare Strahlung auf die Thermosäule die Multiplicatornadel um 35^{0} abgelenkt hatte, nach dem Einschalten irgend eines der beiden Krystalle, eine Ablenkung von $7^{0},25$ bis $7^{0},5$ hervorbrachte, ein Beweis, daſs die Wärme durch beide Kalkspathe auf gleiche Weise hindurchging.

Dasselbe Resultat erhielt man, wenn statt des erhitzten Metallcylinders eine *Argand'sche Lampe* als Wärmequelle angewandt wurde. So trat jedesmal eine Abweichung der Nadel von $16^{0},37$ ein, welchen Krystall die Wärme auch durchstrahlt haben mochte, vorausgesetzt, daſs ihre directe

Einwirkung auf das Thermoskop wieder eine Ablenkung von 35° erzeugt hatte.

Die folgende Tabelle stellt die auch in andern Fällen erhaltenen Beobachtungen dar.

Wärmequelle.	Ablenkung durch directe Einstrahlung.	Ablenkung nach dem Einschalten des Kalkspaths		Ablenkung durch directe Einstrahlung.	Ablenkung nach dem Einschalten des Kalkspaths	
		mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.		mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.
Dunkler erhitzter Cylinder.	35	7,50	7,25	55	10,00	10,00
	45	9,12	9,00	65	22,25	22,25
Argand'sche Lampe.	35	16,37	16,37	55	36,75	36,50
	45	25,62	25,25	65	49,12	49,25

Alle diese Werthe, welche, so weit sie zusammengehören, nur innerhalb der Beobachtungsfehler differiren, *bestätigen die schon von* Melloni *wahrgenommene Gleichheit des Durchgangs der strahlenden Wärme durch einen Kalkspath nach verschiedenen Richtungen.*

Es fragte sich, ob die aus den beiden Krystallen mit *gleicher Intensität* austretenden Strahlen auch in anderer Beziehung ein *gleiches Verhalten* zeigen würden.

Dieſs zu prüfen wandte ich ein Mittel an, welches mir stets auch die geringsten Unterschiede zu erkennen gegeben hatte, nämlich die Durchstrahlung durch diathermane Körper.

Ich brachte zu dem Ende durch die den einen Kalkspath durchdringende Wärme der Argand'schen Lampe eine gewisse Ablenkung am Thermomultiplicator, z. B. von 35°, hervor, und schaltete darauf zwischen dem Kalkspath und der Thermosäule eine diathermane Substanz, z. B. ein rothes Glas ein. Die Nadel stellte sich alsdann auf 30°,08, eine Ablenkung, welche von der, sowohl durch den Kalkspath als durch das rothe Glas hindurchgehenden Wärme herrührte. Ganz auf dieselbe Weise wie mit dem ersten

verfuhr ich mit dem zweiten Kalkspath. Nachdem die ihn durchstrahlende Wärme eine Ablenkung von 35° erzeugt hatte, lieſs ich sie durch das rothe Glas hindurchgehen. Die Abweichung der Nadel auf $29^{\circ},92$, welche in diesem Falle eintrat, ist von der vorigen ($30^{\circ},08$) nur innerhalb der Beobachtungsfehler verschieden. Mithin ist die Wärme in gleichem Grade fähig, das rothe Glas zu durchstrahlen, aus welchem der beiden Kalkspathe sie auch ausgetreten seyn mag. Eben so wenig waren beim blauen Glase, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps Unterschiede wahrzunehmen, wenn man sie statt des rothen Glases zwischen den Krystallen und der Thermosäule einschaltete.

In der nachfolgenden Uebersicht sind die Details dieser Untersuchung mitgetheilt.

Ablenkung durch die den Kalkspath durchdringende Wärme.	Ablenkung nach dem Einschalten von:					
	rothem Glase ($1^{mm},5$ dick)		blauem Glase ($1^{mm},4$ dick).		Alaun ($1^{mm},4$ dick).	
	hinter dem Kalkspath		hinter dem Kalkspath		hinter dem Kalkspath	
	mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.	mit den natürlichen Flächen,	mit den angeschliffenen Flächen.	mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.
35	30,08	29,92	15,25	14,92	19,83	19,83

Ablenkung durch die den Kalkspath durchdringende Wärme.	Ablenkung nach dem Einschalten von:					
	Steinsalz ($4^{mm},4$ dick).		Kalkspath ($3^{mm},7$ dick).		Alaun ($1^{mm},4$ dick).	
	hinter dem Kalkspath		hinter dem Kalkspath		hinter dem Kalkspath	
	mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.	mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.	mit den natürlichen Flächen.	mit den angeschliffenen Flächen.
35	27,83	27,75	28,33	28,42	24,08	24,25

Die Wärmestrahlen sind somit als gleichartig erkannt worden, nach welcher Richtung sie einen Kalkspath auch durchdrungen haben mögen.

Digitized by Google

Die durch ein Nicol'sches Prisma *polarisirte Wärme wird von den beiden Kalkspathen in völlig gleicher Menge hindurchgelassen.* — Denn man erhält stets eine Ablenkung von 22°,5, wenn die Sonnenstrahlen durch den Nicol und einen der beiden Krystalle hindurchgegangen sind.

In allen vorgedachten Fällen waren die beobachteten Werthe von einer Drehung der Kalkspathe in ihrer Ebene unabhängig.

Welche Verhältnisse beim Durchgange der Wärme durch dieselben eintreten, wenn sie *zwischen zwei Nicol'schen Prismen* aufgestellt sind, und welche *Verschiedenheiten* alsdann durch das Drehen des Doppelspaths mit den natürlichen Flächen herbeigeführt werden, ist bereits oben erörtert worden.

Es ist in dieser Beziehung noch hinzuzufügen, daſs der Kalkspath mit den natürlichen Flächen in diesem Falle nur dann die constanten Resultate des senkrecht gegen die Axe geschnittenen Krystalls zeigt, wenn sein Hauptschnitt mit den Polarisationsebenen der Nicol'schen Prismen zusammenfällt oder einen Winkel von 90° mit ihnen bildet.

Aus allen diesen Beobachtungen ergiebt sich, daſs *ein Kalkspath nach verschiedenen Richtungen hin auf die einfachen Quantitätsverhältnisse der ihn durchstrahlenden Wärme unmittelbar keinen Einfluſs ansübt, sondern nur die Erscheinungen der Doppelbrechung und Polarisation in ungleicher Weise hervorruft.*

Ich will zum Schluſs die Hauptresultate meiner Untersuchungen über die Doppelbrechung, Polarisation und Beugung der Wärmestrahlen zusammenstellen:

1) Die Doppelbrechung der strahlenden Wärme läſst sich in ihrer einfachsten Form an einem Kalkspath mit natürlichen Krystallflächen und zwar so darstellen, daſs man zwei vollkommen von einander getrennte Strahlengruppen wahrnimmt, von denen die eine, bei der Drehung des Doppelspaths, eine unveränderte Stellung behält, während sich die andere um sie herumbewegt (S. 4 und 7).

2) Diese Erscheinungen treten bei einem senkrecht gegen die Axe geschnittenen Krystall für diejenigen Strahlen, welche der Axe parallel sind, nicht ein (S. 8).

3) Die Intensitäten der beiden, im ersten Falle gebildeten Strahlengruppen sind einander gleich, und ihre Summe wie die Intensität der Wärmestrahlen, welche aus dem senkrecht gegen die Axe geschnittenen Kalkspath von gleicher Dicke auf die bezeichnete Weise austreten (S. 7 und 8).

4) Die beiden, durch Doppelbrechung hervorgebrachten Strahlengruppen sind in zwei auf einander senkrechten Ebenen polarisirt (S. 180).

5) Die Wärme ist durch Nicol'sche Prismen vollkommen polarisirbar (S. 179). Es liegt hierin ein neuer Beleg für die totale Reflexion der Wärmestrahlen (S. 179).

6) Durchdringt die strahlende Wärme zwei Nicol'sche Prismen und einen zwischen ihnen aufgestellten Kalkspath mit natürlichen Flächen, so zeigen sich hinter dieser Combination beim Drehen des Doppelspaths abwechselnd Temperaturerhöhungen und Temperaturerniedrigungen, und zwar sind:

a) Die Maxima, welche bei dieser Gelegenheit auftreten, wenn die durch die stumpfen Winkel gehenden Hauptschnitte der Nicol'schen Prismen gekreuzt sind, den Minimis gleich, welche sich bei der Drehung des Krystalls zwischen den Nicols mit parallelen Hauptschnitten ergeben;

b) die Maxima, welche bei dieser zweiten Nicolstellung durch die Drehung des Kalkspaths hervorgebracht werden, doppelt so groſs als die ihr angehörigen Minima (S. 182).

7) Bei einem senkrecht gegen die krystallographische Axe geschnittenen Kalkspath finden unter übrigens gleichen Umständen diese Erscheinungen nicht statt (S. 183).

8) Der Melloni'sche Satz hat sich bestätigt, daſs die Wärmestrahlen durch einen Kalkspath nach verschiedenen Richtungen in gleichem Verhältniſs hindurchgehen (S. 185).

9) Sie sind auſserdem als gleichartig erkannt worden, in welchem Sinne sie ihn auch durchdrungen haben mögen (S. 186). — Ein Kalkspath übt also nach verchiedenen Rich-

Digitized by Google

tungen hin auf die ihn durchstrahlende Wärme keinen andern Einfluſs aus, als daſs er die Erscheinungen der Doppelbrechung und Polarisation in ungleicher Weise hervorruft (S. 187).

10) Die Polarisation der von einem schwarzen Glasspiegel reflectirten Wärme nimmt anfangs zu, je kleiner der Winkel wird, den die Strahlen mit dem Spiegel bilden. Sie erreicht bei ungefähr 35° ihr Maximum und vermindert sich von da ab, je flacher die Strahlen auf den Spiegel auffallen (S. 167).

11) Bei der Reflexion von einem Stahlspiegel tritt das Maximum der Wärmepolarisation erst bei etwa 15° ein. Auſserdem ist sein Werth bedeutend niedriger als der des vorigen (S. 167 und 168).

12) Die Intensität der reflectirten Wärmestrahlen wird beim schwarzen Glasspiegel vermehrt, beim Stahlspiegel vermindert, je geringer ihre Neigung gegen die reflectirende Fläche wird (S. 169).

13) Die Wärme wird durch Glassätze polarisirt, und zwar desto vollkommener:

a) je gröſser, bei einer constanten Anzahl von Glasplatten, der Winkel wird, welchen ihre Normale mit den einfallenden Strahlen bildet;

b) je gröſser, bei constantem Einfallswinkel der Wärmestrahlen, die Zahl der Glasplatten ist, welche sie durchdringen (S. 176).

14) Die Polarisationsebenen der vom Glase reflectirten und der von ihm in derselben Ebene gebrochenen Wärmestrahlen bilden einen Winkel von 90° mit einander (S. 175).

15) Beim Hindurchgehen durch einen Spalt zeigt die strahlende Wärme die Erscheinungen der Beugung (S. 12).

16) Die hinter dem Spalt wahrgenommene Ausbreitung der Wärmestrahlen weicht von der als geradlinig berechneten in desto höherem Grade ab:

a) in je gröſserem Abstande vom Schnitt die Messung angestellt wird;

b) je enger der Spalt ist, durch den die Wärmestrahlen hindurchgehen;

c) je gröſser seine Entfernung von der Wärmequelle ist (S. 20 und 21).

IV. *Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen; von Hrn. de Senarmont*[1]).

Erste Abhandlung.

Alle physischen Erscheinungen, die im Innern der Körper, von Theilchen zu Theilchen, vorgehen, und sowohl von der Anordnung dieser Theilchen als von den sie vereinigenden Kräften abhängen, bieten ein besonderes Interesse dar, indem dadurch zu hoffen steht, einiges Licht über das so dunkle Problem der inneren Constitution der starren Körper zu erlangen. Will man aber in den Phänomenen den Einfluſs der Molecular-Kräfte erkennen, so ist es unumgänglich, daſs diese Kräfte in der ganzen Ausdehnung des materiellen Mittels ähnlich angeordnet seyen und nicht partielle Systeme bilden, deren entgegengesetzte Resultanten einander aufheben und zerstören. Es müssen daher die Molecüle sich selbst frei anordnen können, ihren Wechselwirkungen und den Gesetzen einer regelmäſsigen Structur gehorchend, damit die entgegengesetzten Effecte einer Unzahl allseitig gerichteter Moleculargruppen sich nicht durch Compensation vernichten, wie solches unfehlbar statthaben muſs in den sogenannten homogenen Körpern, die nichts anderes als das Product einer verworrenen Aggregation sind.

Eine unerläſsliche Bedingung zum Erfolg der meisten physikalischen Untersuchungen über die starren Körper scheint

1) *Ann. de chim. et de phys.*, *Ser. III*, *T. XXI*, *p.* 457. (Eine kurze Notiz von dieser Arbeit findet sich schon in den Ann., Bd. 73, S. 191).

also die zu seyn, daſs man mit regelmäſsig krystallisirten Körpern experimentire. Wirklich beruht auch einer der wichtigsten Theile der Optik gänzlich auf den Eigenschaften der Krystalle. So hat Hr. Mitscherlich an den Krystallen die interessantesten Entdeckungen in dem bisher so dürren Studium der Ausdehnungen gemacht, und Hrn. Savart verdankt man durch dieselbe Methode nicht minder merkwürdige Resultate.

Unter den allgemeinen, mit der Molecular-Constitution innig verknüpften Eigenschaften der Körper giebt es eine, die unter diesem Gesichtspunkt noch studirt zu werden verdient: ich meine die Wärme-Leitungsfähigkeit. Wenn es aber schon schwer hält diese Klasse von Untersuchungen durch eine ganz untadelhafte Methode zu behandeln, falls der Beobachter die Gestalt und die Dimensionen der unter Händen habenden Körpern beliebig abändern kann, so wächst die Schwierigkeit ausnehmend, wenn er nur kleine Krystalle zur Verfügung hat, denen er nicht nach Belieben alle Formen geben kann, und bei welchen dennoch der Versuch weit verwickelter ist, weil die Wärme-Leitungsfähigkeit mit der in Betracht gezogenen Richtung variiren kann.

Ich hebe absichtlich diese unzähligen Schwierigkeiten hervor, weil sie den Unvollkommenheiten dieser Arbeit, die nur als ein erster Anlauf zu betrachten ist, zugleich zur Erklärung und zur Entschuldigung dienen müssen.

Betrachten wir eine dünne, kreisrunde, homogene oder aus homogenen concentrischen Cylindern bestehende Platte. Gesetzt, die centrale Axe werde stark erhitzt, so ist klar, daſs wegen der Symmetrie die Wärme sich rings um den Mittelpunkt kreisrund vertheilen wird, und die isothermen Linien auf jeder Grundfläche Kreise seyn werden. Ist aber die Platte nicht homogen, ist sie krystallisirt, so hat man keinen Grund mehr, die Wärmeleitung *a priori* als gleich nach allen Seiten anzusehen. Die isothermen Curven werden im Allgemeinen keine concentrischen Kreise mehr vorstellen, sie werden von verschiedener Form seyn, je nach-

dem die Platten in diesem oder jenem Sinn aus dem Krystall geschnitten sind. Es könnten sogar die isothermen Curven, wenn die Normale der Platte keine Linie der Symmetrie ist, einander nicht auf beiden Grundflächen entsprechen.

Jedenfalls müssen sich die Radien dieser Curven verlängern in Richtung der gröſseren Leitungsfähigkeit. Die Lage des kleinsten und des gröſsten Radius wird also erlauben, die Richtung der kleinsten und gröſsten Leitungsfähigkeit zu erkennen, und das Längenverhältniſs dieser Radien wird überdieſs eine gewisse Function des Verhältnisses dieser Leitungsfähigkeiten seyn.

Es handelt sich also darum, eine cylindrische Platte längs ihrer Axe zu erwärmen, und auf der Grundfläche des Cylinders die Gestalt und Lage der isothermen Curven zu erkennen.

Ich habe drei verschiedene Erwärmungsweisen angewandt.

Zunächst warf ich auf die Mitte der Platte das Sonnenbild, welches durch eine erste Linse von groſser Oeffnung erhalten und durch eine zweite Linse von kurzem Brennpunkt verdichtet worden. Auf diese Weise hatte ich den doppelten Vortheil, die Krystallplatte unangetastet zu lassen, und erforderlichenfalls polarisirte Wärme anwenden zu können. Andererseits stehen aber Sonnenstrahlen nicht immer zu Gebote, und ohne Heliostat zu operiren, ist unbequem. Die geringe Zahl von Versuchen, die ich nach dieser Methode gemacht, reichten übrigens nicht hin, zu ermitteln, ob sie von leichter Ausführbarkeit sey.

Darauf schob ich durch eine in der Mitte durchbohrte Platte einen schwach konischen Platindraht, und leitete durch diesen einen Volta'schen Strom, wo dann der Draht die Platte durch Contact erwärmte. Dieses Mittel erfordert eine ziemlich starke Säule; es hält schwer die Wärme abzustufen, und zuweilen zerspringt der Krystall, wenn plötzlich eine hohe Temperatur angewandt wird.

Endlich ersetzte ich den Platindraht durch eine Röhre

von

von gut leitendem Metallglanz, z. B. Silber. Den unteren Theil dieser Röhre bog ich horizontal, erhitzte ihn durch eine Lampe, und lieſs mittelst eines Aspirators einen Luftstrom hindurchstreichen, wodurch dann bald der verticale Theil der Röhre die Platte durch Contact erhitzte.

Dieses Mittel steht dem vorherigen nach, vermöge welches man nöthigenfalls das Erwärmungscentrum auf einen fast mathematischen Punkt reduciren kann; allein es ist weniger umständlich; und da die übrigen Bedingungen an sich keine groſse Genauigkeit verstatten, so habe ich dieses beständig angewandt.

In allen Fällen sorgte ich durch zweckmäſsig aufgestellte Schirme dafür, daſs die Platte vor Strahlungen und Luftströmen geschützt war, und von Zeit zu Zeit um ihr Centrum gedreht ward, um so die Unregelmäſsigkeiten zu vermeiden, die aus einem mehr oder weniger vollkommenen Contact des centralen Lochs mit der Wärmequelle entspringen konnten. Dieses Loch muſs zuvor auf dem Rohr oder Draht, welche als Stütze dienen, ausgerieben seyn.

Die Methoden, welche bei älteren Leitungsfähigkeits-Versuchen zur Bestimmung der Temperaturen angewandt wurden, sind fast alle ungeeignet zu der uns beschäftigenden Frage. Die Versuche des Hrn. Langberg haben gezeigt [1]), daſs sie selbst in den Fällen, für welche man sie anwandte, unpassend sind. Dieser Physiker hat die Thermometer durch die thermo-elektrische Zange des Hrn. Peltier ersetzt, und auch ich habe gesucht, auf diese Weise die Temperatur-Unterschiede an verschiedenen Punkten des Umfangs der angewandten kreisrunden Platten zu bestimmen; allein ich habe bald erkannt, daſs diese übrigens ziemlich einfache Methode hier anscheinend unübersteiglichen Schwierigkeiten unterworfen ist. Man hat nämlich nicht zu vergessen, daſs ich mit Platten von nie mehr als 38 Millimetern im Durchmesser operiren muſste. Die Zangen befanden sich also dermaſsen nahe an der Wärmequelle, daſs es unmöglich war, sie deren directem Einfluſs zu entziehen,

1) Annalen, Bd. 66, S. 1.

weshalb man nicht mehr auf die Angaben des Galvanometers zählen konnte.

Ich entsagte daher den Messungen und numerischen Bestimmungen, und kehrte zu dem rein demonstrativen Verfahren von Ingenhousz zurück. Wenn diese Methode auch keine strengen Maaſse liefert, so hat sie doch wenigstens den Vorzug, den Gang des Phänomens zu veranschaulichen, indem sie es gleichsam graphisch verzeichnet, für jeden Augenblick die Gestalt und Lage der ganzen Isotherme auf der Platte vor Augen legt.

Ich gebrauchte einen Ueberzug von reinem oder mit Oel vermischtem Wachs. Das letztere ist zwar schmelzbarer, aber weicher, und im Ganzen weniger anwendbar.

Das Wachs zieht sich beim Schmelzen zusammen, wie wenn es aufhörte den Körper zu benetzen, in dem Maaſse als dieser heiſser wird. Es häuft sich in Gestalt flüssiger Wulste auf der Gränzlinie zwischen der geschmolzenen und erstarrten Portion; man muſs daher die Platte recht horizontal halten. Diese Curve, welche nichts anderes ist als die Isotherme, welche dem Schmelzpunkt des Wachses entspricht, zeichnet sich desto schärfer ab, als die Platte weniger leitend und die Temperatur-Abnahme rascher ist. Auch ist ihr Umriſs im Allgemeinen schärfer begränzt und regelmäſsiger auf dünnen als auf dicken Platten.

Nach dem Erkalten der Platte ist die äuſserste Curve, welche die Schmelzung begränzte, noch sehr deutlich auf dem erstarrten Wachs, so daſs man, nachdem die Richtung und die Endpunkte des gröſsten und des kleinsten Durchmessers bezeichnet sind, diese Durchmesser messen und sowohl das Längenverhältniſs derselben als ihre Neigung gegen die krystallographischen Axen bestimmen kann.

Da die Ellipticität niemals sehr stark ist, so leuchtet ein, daſs diese beiden Bestimmungen, besonders die zweite, nicht sehr genau seyn können. Indeſs findet man, wenn man mit einiger Sorgfalt verfährt, eine Regelmäſsigkeit, die das übertrifft, was man *a priori* von einer solchen Beobachtungsweise erwarten kann.

Man wird beiläufig bemerken daſs das Erwärmungscentrum in Wirklichkeit niemals auf einen mathematischen Punkt zurückkommt. Bei meinen Versuchen nahm es die ganze Fläche eines kleinen Kreises ein, dessen Durchmesser von $1^{mm},5$ bis $2^{mm},5$ schwankte. Offenbar wird dieser Umstand die Ellipticität der isothermen Curven um vieles schwächen.

Versuche mit homogenen Platten.

Ich operirte mit zwei kreisrunden Glasplatten von 40 und von 50 Millimetern Durchmesser und $1^{mm},5$ Dicke, so wie mit einem dreiseitigen Stück desselben Glases von fast gleicher Fläche wie der kleinere Kreis. Ich wandte auch eine kreisrunde Zinkscheibe von $0^{mm},5$ Dicke und $50^{mm},0$ Durchmesser an.

Die isothermen Curven sind, wie zu erwarten stand, concentrische Kreise zur Wärmequelle. Die Gränzlinie, welche die Region des geschmolzenen Wachses umschreibt, erweist sich während der ganzen Dauer des Versuchs beständig als kreisrund. Der dreiseitige Umriſs schien ohne Einfluſs, weil die Gränze des geschmolzenen Wachses dem Rande der Platte niemals sehr nahe kam. Diese Gränze ist auf Zink sehr schlecht begränzt.

Es wäre sehr interessant gewesen, krystallisirte Substanzen vom regelmäſsigen System denselben Versuchen zu unterwerfen. Allein das Steinsalz verknistert beim Erwärmen zu stark, und vom Fluſsspath oder Schwefelkies konnte ich mir keine paſsliche Stücke verschaffen. Der Alaun ist wegen seines groſsen Gehalts an Krystallwasser durchaus ungeeignet zu diesen Versuchen.

Versuche mit Kalkspath.

Auf einer gegen die Krystallaxe winkelrechten Platte zeichnet das schmelzende Wachs während der ganzen Dauer des Versuchs einen concentrischen Kreis um den Erwärmungspunkt. Ich habe mit zwei solchen Platten operirt: die eine, kreisrund, hielt $1^{mm},0$ in Dicke und $20^{mm},0$ im

Durchmesser; die andere war $0^{mm},75$ dick, hatte im Umriſs die Form eines gleichseitigen Dreiecks von 30 Millim. Seite, gebildet durch die natürlichen Spaltflächen.

Auf Platten, die der natürlichen Spaltbarkeit parallel und also 45° gegen die Krystallaxe geneigt sind, zeichnet das schmelzende Wachs beinahe kreisrunde, um den Erwärmungspunkt concentrische Curven. Diese Curven zeigen gewöhnlich ein Bestreben sich nahezu in Richtung des Hauptschnitts zu verlängern, aber dieſs Bestreben ist so schwach, daſs es meistens in den Unregelmäſsigkeiten des Versuchs verschwindet. Es ist sogar nur auf sehr dünnen Platten bemerklich.

Ich habe mit drei kreisrunden Platten gearbeitet: die eine von 4 Millim. Dicke und 29 Millim. Durchmesser, die zweite von $2^{mm},5$ Dicke und $33^{mm},0$ Durchmesser, und die dritte von demselben Durchmesser und 0,75 Millim. Dicke. Eine vierte Platte endlich ein Rhombus von 0,5 Millim. Dicke und 23 Millim. Seite, die Ränder gebildet von den Spaltflächen.

Auf Platten, die der Krystallaxe parallel und mit ihrer Ebene auf einer Fläche des primitiven Rhomboëders winkelrecht sind, beschreibt das schmelzende Wachs während der ganzen Dauer des Versuchs eine sehr regelmäſsige und recht deutliche Ellipse, deren gröſste Axe genau in Richtung der Krystallaxe liegt. Ich habe mit zwei Platten operirt: die eine, kreisrund, von $1^{mm},5$ Dicke und 22 Millim. Durchmesser, die andere, rhombisch, $5^{mm},75$ dick und 28 Millim. in Seite, begränzt durch die natürlichen Spaltflächen. Ich habe keinen Unterschied in beiden Fällen bemerkt und an diesen Platten folgende Messungen gemacht:

		Groſse Axe.	Kleine Axe.	Verhältniſs.
		mm	mm	
Kreisrunde Platte	1	10,0	9,0	1,11
	2	13,0	11,75	1,19
	3	12,0	11,00	1,09
	4	9,0	8,00	1,12
	5	8,0	7,20	1,11
Rhombische Platte	1	10,0	9,00	1,11
	2	11,0	10,00	1,10
	3	11,5	10,50	1,09
	4	11,5	10,25	1,12
	5	8,0	7,00	1,14
			Mittel	1,118.

Diese Versuche zeigen, daſs die Krystallaxe (*l'axe de symétrie*) eine Richtung der gröſsten Leitungsfähigkeit ist (bekanntlich ist der Kalkspath ein repulsiver Krystall), und daſs diese Leitungsfähigkeit gleiche Minima-Werthe längs allen Normalen dieser Axe hat.

Versuche mit Quarz.

Der Quarz scheint noch ein besserer Leiter zu seyn, als der Kalkspath, und das Schmelzfeld (*champ en fusion*) hat keine so scharfe Umrisse.

Eine auf der Krystallaxe winkelrechte Platte zeigt Kreise als isotherme Curven. Ich habe mit einer regelmäſsig sechsseitigen Platte von 4^{mm},25 Dicke und 13 Millim. Seite gearbeitet; sie war, im polarisirten Lichte untersucht, vollkommen homogen.

Auf einer zugleich der Krystallaxe und einer Fläche der sechsseitigen Säule parallelen Platte besitzen die isothermen Curven eine vollkommen regelmäſsige und sehr deutliche Ellipticität. Ich habe mit einer quadratischen Platte von 27 Millim. Seite und 2^{mm},4 Dicke gearbeitet. Ihre Ränder waren parallel und zur Krystallaxe winkelrecht.

Die Gränzen des Schmelzfeldes kamen niemals den Rändern der Platte so nahe, daſs sie durch die Form des Umrisses derselben influencirt worden wären. Die Homogenität dieser Platte war mittelst polarisirten Lichts bestätigt unter Kreuzung mit einer anderen parallelen Platte von

gleichförmiger und zweckmäſsiger Dicke um die Farben zu entwickeln.

Der gröſste Durchmesser der isothermen Curven ist immer parallel der Krystallaxe. Ich habe an dieser Platte folgende Messungen gemacht:

Groſse Axe									
	12,50 ;	11,60 ;	10,00 ;	12,00 ;	13,75 ;	18,00 ;	15,00 ;	9,75	Millim.
Kleine Axe									
	9,75 ;	8,50 ;	7,50 ;	9,00 ;	10,00 ;	14,00 ;	12,00 ;	7,50	-
Verhältniſs									
	1,28 ;	1,35 ;	1,33 ;	1,33 ;	1,37 ;	1,29 ;	1,25 ;	1,30	-

Mittleres Verhältniſs 1,31.

Offenbar ist auch beim Quarz (einem attractiven Krystall) die Krystallaxe eine Richtung gröſster Leitungsfähigkeit, und nach allen Normalen dieser Axe ist die Leitungsfähigkeit gleich, ein Minimum.

Es ist überdieſs merkwürdig genug zu sehen, daſs der Quarz, dessen optische Constanten im Vergleich zu denen des Kalkspaths wenig unter sich abweichen, dagegen in der Leitungsfähigkeit weit gröſsere Unterschiede zeigt. Der Gyps wird uns sogleich dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen.

Nach diesen Versuchen ist die Voraussetzung erlaubt, daſs in den wie Krystalle des rhomboëdrischen Systems constituirten Mitteln die Leitungsfähigkeiten dermaſsen um einen Punkt vertheilt sind, daſs, wenn von diesem die Erwärmung ausgeht und das Mittel allseitig unbegränzt ist, die isothermen Flächen concentrische Umdrehungsellipsoïde in Bezug auf die Krystallaxe oder wenigstens Flächen, die von einem Ellipsoïde wenig abweichen, seyen.

Versuche mit Gyps.

Der Versuch ist am leichtesten beim Gyps und gelingt, wie beim Quarz, selbst wenn man auf's Rohste verfährt.

So braucht man nur ein beliebig geformtes und durchbohrtes Blättchen mit Wachs zu überziehen, und auf den Schnabel eines Uhrmacher-Löthrohrs zu stecken, dann den längeren Schenkel dieses Instruments über einer Kerzen-

flamme zu erhitzen, nachdem man zwischen der Flamme und dem Krystall ein Blatt Papier als Schirm angebracht hat, und zugleich auf gewöhnliche Weise zu blasen. Nach einigen Minuten sieht man nun das geschmolzene Wachs eine Ellipse zeichnen, die gegen die parallelogrammatischen Spaltbarkeiten beständig auf gleiche Weise orientirt ist.

Wenn man, statt so zu verfahren, die durchbohrte Gypsplatte bloſs auf einen cylindrischen Stift von gut leitendem Metalle schiebt, so kann man, nachdem darunter ein Schirm angebracht ist, den Stift sehr dicht an diesem Schirm zum Glühen bringen, indem man mittelst des Löthrohrs die Flamme einer Kerze darauf leitet. Der stark erhitzte Gyps wird, durch Verlust seines Krystallwassers, ringsum das Loch weiſs und trüb. Aber der Einfluſs der ungleichen Leitungsfähigkeiten macht sich noch bemerklich, und der kleine Cylinder von entwässertem Gyps hat immer eine orientirte elliptische Basis. Da der gebrannte Gyps ein sehr schlechter Leiter ist, so erreichen die Axen dieser Ellipsen niemals mehr als 3 bis 4 Millimeter.

Ich habe mit dem Gyps viele Versuche angestellt, deren Resultate man in den folgenden Tafeln findet. Die isothermen Curven schienen mir immer ziemlich regelmäſsig elliptisch zu seyn, und sie hatten, da der Gyps ein weniger guter Leiter als Kalkspath und Quarz ist, einen wohl begränzten Umriſs.

Die Axen dieser Curven wurden nach Schätzung auf die Oberfläche der Blättchen gezogen, und ihre Neigung gegen die Spaltbarkeiten mit dem Anlege-Goniometer gemessen. Diese Bestimmung gestattet nur wenig Genauigkeit.

Die Gypsblättchen besitzen bekanntlich zwei auf ihrer Ebene senkrechte Spaltbarkeiten, die etwa um 114° gegen einander neigen; die eine ist scharf und glasig, die andere weich und faserig. Die zweite Tafel giebt die Neigung des gröſseren Durchmessers der Curven gegen die faserige Spaltbarkeit.

Kreisrunde Platten.

		Durchmesser der Platten	Dicken der Platten	Groſse Axe	Kleine Axe	Verhältnisse.	Azimut.
Gyps vom Montmartre	1	37	2,50	18,75	15,00	1,25	
	2	37	2,00	19,00	15,50	1,21	
	3	22	1,00	11,50	9,00	1,24	
	4	36	0,75	12,50	10,00	1,25	
	5	35	0,50	14,25	11,75	1,21	
	6	38	0,25	16,00	13,00	1,23	
Weicher secundär. Gyps	1	23	1,25	9,50	7,75	1,21	
	2	23	0,75	8,00	6,50	1,23	
					Mittel	1,23.	

Unregelmäſsig gestaltete Platten.

		Durchmesser der Platten	Dicken der Platten	Groſse Axe	Kleine Axe	Verhältnisse.	Azimut.
Gyps vom Montmartre	1		1,50	13,50	11,25	1,21	49° 40′
	2		1,25	12,50	10,00	1,25	49 0
	3		1,00	11,50	9,50	1,22	48 20
	4		0,50	10,00	8,00	1,25	52 0
	5		0,25	10,00	8,25	1,21	50 0
					Mittel	1,23	49° 48′

Die auf der Ebene der Gypsblättchen senkrechte Krystallaxe ist eine Axe der Symmetrie. Wahrscheinlich entspricht sie einer Hauptaxe der Leitungsfähigkeit, und wirklich, wenn man die beiden gegenüberliegenden Flächen eines Gypsblättchens mit Wachs überzieht, scheinen die isothermen Curven einander zu entsprechen.

Bis jetzt habe ich noch nicht mit Blättchen operiren können, deren Ebenen auf der der leichten Spaltbarkeit winkelrecht und nach verschiedenen Azimuten gerichtet gewesen. Nach allem Vorgehenden ist es aber ungemein wahrscheinlich, daſs man auch dabei elliptische Isothermen finden würde, deren Axenverhältniſs jedoch mit diesem Azimute variirte.

Die vorstehenden Versuche erlauben übrigens nicht die Aufstellung einer einfachen Relation zwischen den in der Ebene der Blättchen liegenden Leitungsfähigkeits-Axen und den Krystallaxen oder Axen der optischen Elasticität. Man weiſs nämlich nach Hrn. Biot, daſs diese letzteren mit der Richtung der faserigen Spaltbarkeit Winkel von etwa 16° und 74° machen, folglich nahezu 34° mit den Axen der Leitungsfähigkeit.

Ich hätte gewünscht, und hoffe es noch, Versuche derselben Art machen zu können mit Topas, Arragonit, Salpeter, Anhydrit und einigen anderen Krystallen; allein bisher habe ich mir davon noch keine hinlänglich groſse anschaffen können. Borax war wegen seines Krystallwassers unbrauchbar dazu.

Obgleich diese Studien eine gröſsere Zahl von Substanzen hätten umfassen müssen, so scheint mir doch ziemlich wahrscheinlich, daſs in allen wie die Krystalle mit zwei optischen Axen constituirten Mitteln die Leitungsfähigkeiten dermaſsen rings um einen Punkt vertheilt sind, daſs, wenn die Erwärmung von diesem Punkt ausgeht und das Mittel allseitig unbegränzt ist, die isothermen Flächen concentrische Ellipsoïden mit drei ungleichen Axen oder wenig hievon verschiedene krumme Flächen seyn werden. Er ist auch ziemlich wahrscheinlich, daſs die Hauptdurchmesser dieser isothermen Flächen mit den Krystallaxen zusammenfallen, wenn diese zugleich Axen der Symmetrie sind. In allen übrigen Fällen sieht man aber bisher keine einfache Relation zwischen der Lage und Gröſse dieser Durchmesser, und der Lage und Gröſse, sey es der Krystallaxen oder der Axen optischer Elasticität.

Ich glaube nicht nöthig zu haben, für diesen Augenblick länger bei den offenbaren Folgerungen aus obigen Resultaten stehen zu bleiben; obwohl diese Anfangsarbeit viel zu wünschen übrig läſst, so sieht man doch, wie interessant es wäre, solche Versuche auf eine gewisse Anzahl aus den verschiedenen Krystallsystemen zweckmäſsig ausgewählte Substanzen auszudehnen.

In der That giebt es der Fragen zu lösen in Menge: Ist die Leitungsfähigkeit bei Krystallen des regulären Systems nach allen Richtungen gleich? — Gelten, wie in der Optik, für die Krystalle des rhomboëdrischen Systems und die des prismatischen mit quadratischer Basis dieselben Gesetze? — Hat das Attractive oder Repulsive eines Krystalls Einfluſs auf die Leitungsfähigkeit in Richtung der Symmetrie-Axe? — Coïncidiren die Axen der Leitungsfähigkeit

immer mit denen der optischen Elasticität oder den krystallographischen Axen, wenn diese zugleich Axen der Symmetrie sind? — Endlich, ändern sich die Gesetze der Fortpflanzung, wenn die Wärme polarisirt wird?

Dieſs alles sind Probleme, deren Lösungen sowohl an sich wichtig seyn würden, als weil sie vielleicht die Frage wegen der Längsschwingungen aufhellten oder wenigstens kennen lehrten, welche bisher vernachlässigten Elemente zu berücksichtigen wären in den mathematischen Theorien von der Fortpflanzung der Wärme. Unglücklicherweise tritt zu den diesen Untersuchungen innewohnenden Schwierigkeiten oft noch die Fast-Unmöglichkeit hinzu, sich die zu den Versuchen erforderlichen Materialien zu verschaffen.

V. *Bestimmung des Gewichts eines Liters Luft und der Dichtigkeit des Quecksilbers; von Hrn. V. Regnault.*

[Die vorliegende Abhandlung ist entnommen aus dem wichtigen Werke: *Relation des expériences entreprises par ordre de Mons. le Ministre des travaux publics, et sur la proposition de la Commission centrale des machines à vapeur, pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur* (*Paris* 1847, 766 *pag. in* 4°, nebst einem Atlas von 8 Kupfertafeln in gr. Folio), welches ich der Güte seines Verfassers, des Hrn. Regnault, verdanke. Das Werk enthält auſser einer Einleitung, in welcher die physikalische Theorie und die vorzüglichsten physikalischen Gesetze der Dampfmaschine entwickelt werden, folgende zehn Abhandlungen: 1) *Sur les dilatations des fluides élastiques.* 2) *Sur la détermination de la densité des gaz.* 3) *Détermination du poids du litre d'air et la densité du mercure.* 4) *De la mesure des températures.* 5) *De la dilatation absolue du mercure.* 6) *Sur la loi de la compressibilité des fluides élastiques.* 7) *De la compressibilité des liquides et en particulier de celle du mercure.* 8) *Des forces élastiques de la vapeur d'eau aux différentes températures.* 9) *Sur les chaleurs latentes de la vapeur aqueuse à saturation sous diverses pressions.* 10) *Sur la chaleur spécifique de l'eau liquide aux diverses températures.* Von diesen Abhandlungen sind einige schon früher entweder theilweis oder vollständig veröffentlicht und in die Annalen

aufgenommen worden, nämlich No. 1 in Bd. 55 (S. 391 und 557) und Bd. 57, S. 115; No. 2 in Bd. 65, S. 395, No. 4 zum Theil in Bd. 57, S. 199, und No. 8 im Ergzbd. 2, S. 119 und Bd. 65, S. 360, 365 und 368. Die noch fehlenden hoffe ich den Lesern im Laufe der nächsten Zeit überliefern zu können, vollständig oder auszugsweise, je nachdem es Raum und andere Umstände gestatten; für gegenwärtiges Heft mache ich mit No. 3 den Anfang. *P.*]

In der vorhergehenden Abhandlung (d. h. der i. d. Ann., Bd. 65, S. 395) haben wir die Dichtigkeit verschiedener Gase gegen die der Luft als Einheit genommen bestimmt; allein in vielen Fällen ist es nöthig, das absolute Gewicht dieser Gase zu kennen. Dazu gelangt man leicht, wenn man das absolute Gewicht eines Liters Luft unter normalen Umständen, d. h. bei 0° und $0^{mm},760$ Quecksilber-Druck kennt.

Das Gewicht eines Liters trockner Luft unter normalen Umständen ist von den HH. Biot und Arago mit aller ihnen möglichen Sorgfalt bestimmt. Sie fanden es zu Paris $= 1^{grm.},299541$ [1]), und diese Zahl ist allgemein von den Physikern angenommen worden.

Erwägt man indeſs, welche Unvollkommenheiten die Theorie der Gase und Dämpfe zur Zeit, als diese beiden Physiker ihre Arbeit unternahmen, darboten, welche groſse Zahl von unsicheren Berichtigungen sie in ihre Rechnungen einzuführen genöthigt waren, wie sie endlich eine mit Wasserdampf beladene Luft anwandten und diese durch Rechnung zu berücksichtigen suchten, dadurch aber ungeachtet der ängstlichsten Vorsichtsmaſsregeln nothwendig groſse Störungen in die Versuche gebracht werden muſsten, so wird man begreifen, daſs es durchaus nothwendig war, über dieses wichtige Datum, das zu den folgenden Versuchen oft gebraucht werden muſs, neue Bestimmungen zu machen.

In der vorhergehenden Abhandlung (siehe Ann. Bd. 65, S.395) haben wir das Gewicht trockner atmosphärischer Luft,

1) *Mém. de l'acad. des Scienc. pour* 1806. — Biot, *Traité de physique, T. I, p.* 387.

welches unseren Ballon bei 0° und 0^{mm},76 füllt, mit gröſster Sorgfalt bestimmt. Man braucht also nur die Räumlichkeit dieses Ballons bei 0° zu kennen, um sogleich das Gewicht eines Liters Luft zu erhalten. Nun ist nach dem Princip unseres metrischen Systems ein Kilogramm das Gewicht eines Liters destillirten luftfreien Wassers bei der Temperatur seines Dichtigkeitsmaximums, d. h. bei etwa 4° C. Man braucht also nur das Gewicht des Wassers von 4° C. zu bestimmen, welches den bei 0° vom Ballon dargebotenen Raum füllt.

Zu dem Ende verfuhr man folgendergestalt.

Man wägte den Ballon offen auf einer guten Wage. Sein Gewicht fand sich gleich $1258^{grm.}$,55 bei 4°,2 umgebender Temperatur und 757^{mm},89 Barometerstand reducirt auf 0°.

Man brachte etwas Wasser in den Ballon, erwärmte ihn und evacuirte ihn mittelst einer Luftpumpe. Mittelst des sogleich sich entwickelnden Wasserdampfs gelang es, die Luft vollständig auszutreiben. Darauf wurde der Hahn des Ballons abgeschlossen.

Andererseits lieſs man in einem groſsen Ballon destillirtes, vollkommen reines Wasser sieden, um es von der bei gewöhnlicher Temperatur darin enthaltenen Luft vollständig zu befreien. Auf der kupfernen Tubulatur des ersteren Ballons befestigte man mittelst Kautschucks eine zwei Mal gekrümmte Glasröhre, und lieſs deren einen Schenkel bis zum Boden des groſsen Ballons hinabgehen, in welchem das Wasser im Sieden erhalten wurde. Beim Oeffnen des Hahns am ersteren Ballon drang das Wasser langsam in diesen hinein, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen; es war also vollkommen luftfrei.

Nachdem der Ballon vollständig mit Wasser gefüllt war, nahm man die gekrümmte Röhre ab und ersetzte sie durch eine Kugelröhre, die voll siedenden Wassers gehalten wurde, und so dem Ballon die Wassermenge lieferte, die nöthig war, um ihn bei sinkender Temperatur voll zu erhalten.

Als der mit Wasser gefüllte Ballon auf die umgebende

Temperatur herabgesunken war, stellte man ihn in ein Zinkgefäſs und umhüllte dasselbe vollständig mit geschmolzenem Eise, es mit Vorsicht rüttelnd, in dem Maaſse als es an den Wänden schmolz [1]).

I. Bei einem ersten Versuch blieb der Ballon dreizehn Stunden im Eise; dann verschloſs man den Hahn, nahm die mit Wasser gefüllte Kugelröhre ab, und wischte die Tubulatur über dem Hahn sorgfältig aus.

Den aus dem Eise genommenen Ballon stellte man in ein groſses Gefäſs, gefüllt mit Wasser von wenig höherer Temperatur als die des Zimmers, in welchem sich die zum Wägen bestimmte Wage befand; man lieſs ihn zwei Stunden darin, damit er nahezu die Temperatur dieses Zimmers annehme. Da das Wasser sich zusammenzieht, wenn seine Temperatur von 0° aus steigt, so konnte der Ballon geschlossen bleiben, ohne daſs ein Zerspringen desselben zu fürchten stand.

Das Gewicht des Ballons voll Wasser ergab sich $=11126^{grm.},05$. Die Temperatur des Zimmers war 6°, der Barometerstand, reducirt auf 0°, war $761^{mm},77$. Mittelst dieser Data läſst sich berechnen, wie viel das den Ballon füllende Wasser im Vacuo wiegen würde.

Die Hülle des Ballons wog $1258^{grm.},55$ bei 4°,2 und $757^{mm},89$ Druck. Bis auf 1 Milligramm bot diese Hülle bei 6° und unter $761^{mm},77$ Druck dasselbe Gewicht dar. Das scheinbare Gewicht des Wassers in der Luft ist also $=9867^{grm.},50$, zu dem man noch das Gewicht der von diesem Wasser verdrängten Luft hinzuzufügen hat.

Das Gewicht der Luft, welche diesen Ballon bei 0° und $0^{m},760$ füllte, wurde gleich $12^{grm.},778$ gefunden [2]). Man hat also für das Gewicht der Luft, welche diesen Ballon bei 6° und $761^{mm},77$ Druck füllen würde, angenommen die Feuchtigkeit der Luft $=0,7$, welche nahezu der im Mo-

1) Der Boden dieses Gefäſses ist durchlöchert, wie aus der hier fortgelassenen Abbildung im Original erhellt, damit das aus der Schmelzung entstehende Wasser abflieſsen könne.

2) Annalen, Bd. 65, S. 410.

ment der Wägung vorhandenen gleich ist und einer Dampfspannung von $4^{mm},90$ entspricht:

$$12^{grm.},778 \frac{1}{1+0,003665 \,.\, 6^{0}} \cdot \frac{756,87+\frac{10}{16}\,.\,4,90}{760} = 12^{grm.},473.$$

Das Gewicht des Wassers von 0°, welches den Ballon bei 0° füllt, ist also $9879^{grm.},973$. Nach den Versuchen des Hrn. Pierre [1]) ist die Dichtigkeit des Wassers bei $4^{0} = \frac{1}{0,99981}$, wenn die bei $0^{0} = 1$.

Das Gewicht des Wassers von 4°, welches den Raum des Ballons bei 0° füllen würde, ist also:

$$9879^{grm.},973 \frac{1}{0,99981} = 9881^{grm.},060.$$

II. Bei einem anderen Versuch, bei welchem der Ballon 18 Stunden im geschmolzenen Eisen geblieben war, fand sich sein scheinbares Gewicht $= 11126^{grm.},10$ bei $6^{0},5$ und $761^{mm},58$ Druck. Das Gewicht der vom Wasser verdrängten Luft, berechnet wie zuvor, ist $12^{grm.},476$.

Das absolute Gewicht des Wassers von 0°, welches den Ballon bei 0° füllt, ist $9880^{grm.},026$, und das Gewicht des Wassers von 4°, welches den Raum des Ballons bei 0° füllen würde, ist $9881^{grm.},113$.

III. Bei einem dritten Versuch blieb der Ballon sechs Stunden im schmelzenden Eise und sein scheinbares Gewicht fand sich gleich $11126^{grm.},20$. Die Temperatur des Zimmers im Moment der Wägung war $6^{0},2$ C. und der Barometerstand $766^{mm},80$. Hienach ist das Gewicht der verdrängten Luft $12^{grm.},562$.

Das Gewicht des Wassers von 0°, welches den Ballon bei 0° füllt, ist $9880^{grm.},212$, und das Gewicht des Wassers von 4° C., welches den Raum des Ballons von 0° füllen würde, wäre $9881^{grm.},299$.

Wir fanden also in drei Versuchen für das Gewicht des Wassers beim Maximo der Dichtigkeit, welches den bei 0° vom Ballon eingeschlossenen Raum füllen würde:

1) *Annal. de chim. et de phys, Ser. III, T. XV, p.* 348.

I.	9881$^{\text{grm.}}$,060
II.	9881 ,113
III.	9881 ,299.

Der dritte Versuch gab vermuthlich eine etwas zu hohe Zahl, weil der Ballon absichtlich nur kurze Zeit in dem Eise gelassen war, um den etwanigen Einflufs dieses Umstandes auf die Resultate kennen zu lernen.

Wir nehmen deshalb das Mittel aus den beiden ersten Wägungen, nämlich 9881$^{\text{grm.}}$,086.

Ich wollte durch einen directen Versuch erfahren, ob die Berichtigung, die ich zur Zurückführung des Wassers von 0° auf 4° gemacht, hinreichend genau sey. Zu dem Ende tauchte ich den Ballon in einen grofsen Kübel voll Wasser, das oft umgerührt und streng auf die Temperatur 4° C. gehalten ward.

Bei einem ersten Versuch blieb der Ballon sechs Stunden lang im Wasser von 4°. Sein scheinbares Gewicht in der Luft war 11128$^{\text{grm.}}$,20, die Temperatur des Zimmers im Moment der Wägung 7°,0 C. und der Barometerstand 766^{mm},56. Das Gewicht der vom Wasser verdrängten Luft war also 12$^{\text{grm.}}$,535, und das Gewicht des Wassers von 4°, welches den Ballon bei 4° füllte, betrug folglich:

9882$^{\text{grm.}}$,185.

Bei einem zweiten Versuch wog der Ballon 11128$^{\text{grm.}}$,07, nach 15stündigem Verweilen in Wasser von 4° C. Die Temperatur zur Zeit der Wägung war 5°,5, der Barometerstand 766^{mm},04. Daraus ergiebt sich für den Gewichtsverlust des Wassers in Luft 12$^{\text{grm.}}$,598 und für das Gewicht des Wassers von 4°, welches den Ballon bei 4° füllt, 9882$^{\text{grm.}}$,118.

Mithin fanden wir für das Gewicht des Wassers von 4°, welches den vom Ballon bei 4° eingeschlossenen Raum füllt

im ersten Versuch	9882$^{\text{grm.}}$,185
im zweiten -	9882 ,118
Mittel	9882$^{\text{grm.}}$,152.

Digitized by Google

Nun ist das Gewicht des Wassers von 4°, welches den vom Ballon bei 0° einschlieſsenden Raum füllt, gleich $9881^{grm.},086$ (S. 207). Die Geräumigkeit V des Ballons bei 0° wird bei 4° $= V(1+k.4^{0})$; wir werden also $k = 0,0000235$ setzen, was der Werth des Ausdehnungs-Coëfficienten ist, den ich für einen kleinen Ballon aus Krystallglas von Choisy-le-Roi gefunden habe. Wir haben also für das Gewicht des Wassers von 4°, welches den bei 0° vom Ballon eingeschlossenen Raum füllt:

$$9881^{grm.},086\,(1+0,0000235.4^{0}) = 9882^{grm.},000$$

statt $9882^{grm.},152$, welches wir durch directe Wägung gefunden haben. Der Unterschied steigt kaum auf $\frac{16}{100,000}$, und es ist schwer zu entscheiden, ob er von einem kleinen Fehler in der Ausdehnung des Wassers oder der Ausdehnung des Ballons abhänge.

Die Räumlichkeit unseres zur Dichtigkeit dienenden Ballons bei 0° ist:

$$9^{lit.},881086.$$

Das Gewicht der Luft, welches diesen Ballon bei 0° und $0^{m},76$ füllt, ist $12^{grm.},7781$; mithin ergiebt sich das Gewicht eines Liters Luft unter normalen Umständen

$$1^{grm.},293187,$$

ein beträchtlich geringerer Werth als der, welcher bisher nach den Versuchen der HH. Arago und Biot angenommen worden ist [1]).

Daraus und aus der früheren Abhandlung über die Dichtigkeit der Gase [2]) ergiebt sich, daſs zu Paris das Gewicht eines Liters

at-

1) Annalen, Bd. 65, S. 365.

2) Ich bemerke, daſs alle numerische Berichtigungen, die von den HH. Biot und Arago gemacht worden sind, um das Gewicht der Luft auf 0° und absolute Trockenheit zurückzuführen, dazu beigetragen haben, die angenommene Zahl zu hoch zu machen. Auch ein anderer Umstand konnte ähnlich wirken. Jene Physiker machten ihren Ballon mehrmals mit einer guten Luftpumpe luftleer, und sie setzen voraus, daſs die ge-

Digitized by Google

atmosphärischer Luft beträgt	1grm.,293187	
Stickgas	1	,256167
Sauerstoffgas	1	,429802
Wasserstoffgas	0	,089578
Kohlensäuregas	1	,977414.

Die vorstehenden Werthe gelten, streng genommen, nur für den Ort, wo die Versuche angestellt wurden, d. h. für eine Breite von 48° 50′ 14″ und eine Höhe a über dem Meeresspiegel.

Sey R der mittlere Radius der Erde $=6366198$ Meter; a die Höhe des Orts der Versuche über der mittleren Erdkugel. Dann hat man zunächst für das Gewicht des Liters Luft unter der Breite 45° und in der Höhe $R+a$:

$$1^{grm.},292697 \frac{1}{1-0,002837 \cos 2\,(48^\circ\, 50'\, 14'')} = 1^{grm.},292697$$

und für das Gewicht des Liters Luft an einem Ort unter der Breite λ, und in einer Höhe h über der mittleren Erdkugel:

$$1^{grm.},292697 \left(\frac{R+a}{R+h}\right)^2 (1-0,002837 \cos 2\lambda);$$

a war nahezu 60 Meter, man hat also:

$$1^{grm.},292697\ (1,00001885)\ \frac{1}{1+\frac{2h}{R}}\,(1-0,002837\,.\,\cos 2\lambda),$$

oder einfacher:

$$1^{grm.},292673\ \frac{1}{1+\frac{2h}{R}}\,(1-0,002837\,.\,\cos 2\lambda).$$

---

ringe Spannung, die im Ballon zurückblieb, erzeugt wäre durch Wasserdampf, welchen die Wände im Vacuo entlassen hätten, und welcher sich beim Rücktritt der Luft wieder verdichtete. Es ist wahrscheinlich, daſs dem so war; allein es ist mir auch wahrscheinlich, daſs, wenn der Ballon sich mit einer der Sättigung sehr nahen Luft füllte, diese eine neue Portion Wasser an die Glasfläche abgab. Diese, nicht in Rechnung gezogene Portion ward als ein Theil des Luftgewichts betrachtet, und muſste nothwendig dieſs Gewicht zu hoch machen. (Biot, *Traité de phys.*, *T. I*, *p.* 367.)

Dichtigkeit des Quecksilbers.

Ich habe die Dichtigkeit des Quecksilbers mehrmals und mit groſser Sorgfalt bestimmt, um zu sehen, ob dasselbe nach Reinigung durch die in unseren Laboratorien gewöhnlich angewandten Mittel eine constante Dichtigkeit besitze. Ich habe einen kleinen Apparat angegeben [1]), mittelst dessen man die Dichtigkeit verschiedener Flüssigkeiten bei wohl bekannten Temperaturen sehr genau bestimmen kann, viel besser als mit den Dichtigkeits-Flaschen, die man gewöhnlich anwendet. Eines ganz ähnlichen Apparats habe ich mich zur Bestimmung der Dichtigkeit des Quecksilbers bedient.

Ich füllte einen Ballon *A* (Fig. 1, Taf. II), der 250 bis 300 Cubikcentimeter faſste, mit Quecksilber. Derselbe verlief sich in eine Röhre von etwa 2 Millim. Durchmesser, welche mit einem Merkstrich *mn* und oben mit einer weiteren Röhre als Trichter versehen war. Dieser Trichter konnte mit einem eingeriebenen hohlen Glasstöpsel verschlossen werden.

Nachdem der Ballon mit Quecksilber gefüllt worden, lieſs man dieses, wie bei Anfertigung eines Gewichtsthermometers, kochen und darauf erkalten. Dann stellte man den Ballon auf mehre Stunden in Eis, und führte das Niveau des Quecksilbers genau auf den Merkstrich *mn* zurück. Nachdem man sich versichert, daſs dieſs Niveau sich nicht mehr änderte, bestimmte man das Gewicht des Quecksilbers, als dieses die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hatte.

Derselbe Ballon wurde darauf mit destillirtem Wasser gefüllt, und dieses zur Befreiung von Luft ausgekocht. Dann lieſs man erkalten, wobei man den Trichter mit ausgekochtem Wasser voll, und durch seinen Stöpsel verschlossen hielt. Jetzt wurde der Ballon mit Eis umhüllt, und als er genau die Nulltemperatur angenommen, die Flüssigkeit

1) *Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. IX, p.* 338. (Annalen, Bd. 62, S. 66.)

mit dem Strich *mn* in Niveau gebracht und der Trichter mit Flieſspapier ausgewischt. Endlich stellte man den verstöpselten Ballon in Wasser von nahe der Temperatur der umgebenden Luft, um ihn schneller in Gleichgewicht mit der Temperatur der Luft zu bringen, in welcher man ihn wägen muſste.

Die drei nun anzuführenden Dichtigkeitsbestimmungen wurden zu sehr verschiedenen Zeiten angestellt, mit Quecksilber von verschiedenem Ursprung und mit drei verschiedenen Ballons.

I. Das erste Quecksilber war zur Anfertigung eines Normalbarometers für die Pariser Sternwarte bestimmt. Es kam direct von der Grube, und wurde zwei Mal in eisernen Gefäſsen destillirt. Dann lieſsen wir es mehre Tage mit verdünnter Salpetersäure stehen, um das während der Destillation gebildete Quecksilberoxyd zu lösen. Endlich wurde es mit vielem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Scheinbares Gewicht des Quecksilber in der Luft [1]) 3156grm.,613

$H_0 = 754^{mm},00$; $t = 17^{\circ},5$.

Absolutes Gewicht des Quecksilbers im Vacuo 3156grm.,894

Scheinbares Gewicht des Wassers in Luft 231 ,888

$H_0 = 755^{grm.},01$; $t = 18^{\circ},6$.

Absolutes Gewicht des Wassers im Vacuo 232 ,168.

Das Wasser hatte 0°; wäre es von 4° C. gewesen, so würde es gewogen haben:

$$\frac{232^{grm.},168}{0,999881} = 232^{grm.},193.$$

Die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0°, bezogen auf Wasser von 4° C., ist also:

13,59599.

II. Zu dem zweiten Versuch wandte ich Quecksilber

1) Die Wägungen des mit Quecksilber gefüllten Ballons geschahen mit einer groſsen Waage von Hrn. Deleuil, welche ein Gewicht von 10 Kilogrm. bis auf 1 oder 2 Mllgrm. zu wägen erlaubte.

an, dessen ich mich zur Construction meiner manometrischen Apparate bediene. Dasselbe war vor mehren Jahren in einer eisernen Retorte destillirt, und seitdem in Glasgefäſsen aufbewahrt worden. Es wurde durch häufiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt und dann mit viel Wasser gewaschen.

Scheinbares Gewicht des Quecksilbers in der Luft	2946grm.,380
$H_0 = 754^{mm},00$; $t = 17^{\circ},9$.	
Absolutes Gewicht des Quecksilbers im Vacuo	2946 ,642
Scheinbares Gewicht des Wassers in der Luft	216 ,4496
$H_0 = 749^{mm},50$; $t = 18^{\circ},8$.	
Absolutes Gewicht des Wassers im Vacuo	216 ,7096
Dasselbe Wasservolum wöge bei 4°	216 ,732
Daraus die Dichtigkeit des Quecksilbers	13,59578

III. Endlich bestimmte ich jüngst die Dichtigkeit eines Quecksilbers, welches von Hrn. Millon durch Glühen von salpetersaurem Quecksilberoxyd in einer Porcellanretorte mit gröſster Sorgfalt bereitet, und darauf, um es vom Oxyd zu befreien, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt worden war.

Scheinbares Gewicht des Quecksilbers in der Luft	2858grm.,273
$H_0 = 761^{mm},30$; $t = 16^{\circ},0$.	
Absolutes Gewicht des Quecksilbers im Vacuo	2858 ,531
Scheinbares Gewicht des Wassers in der Luft	209 ,9655
$H_0 = 754^{mm},11$; $t = 13^{\circ},46$.	
Absolutes Gewicht des Wassers im Vacuo	210 ,2236
Dasselbe Volum Wasser bei 4° C. wöge	210 ,2467
Dichtigkeit des Quecksilbers	13,59602

Somit fanden wir für die Dichtigkeit dieser drei Arten Quecksilber:

Digitized by Google

I.	13,59599
II.	13,59578
III.	13,59602

Zahlen, die als durchaus identisch betrachtet werden können.

Biot und Arago hatten die Dichtigkeit des Quecksilbers = 13,588597 gefunden [1]). Dieselbe weicht sehr wenig von der unserigen ab. Der kleine Unterschied muſs wahrscheinlich den Unsicherheiten der Berichtigungen zugeschrieben werden, die diese berühmten Physiker anzuwenden genöthigt waren.

Oft bedarf man der Kenntniſs der Dichtigkeit des Quecksilbers in Bezug auf die Luft, so unter andern beim barometrischen Höhenmessen.

Nun wiegt

1 Liter Luft bei 0° und 0m,76	1grm.,293187
1 Liter Wasser beim Maximum der Dichte	1000 ,000
1 Liter Quecksilber bei 0°	13595 ,93.

Das Gewichtsverhältniſs zwischen Quecksilber und Luft bei der Temperatur 0° und unter dem Druck 0m,760 ist also zu Paris = 10513,5. Im Niveau des Meeres und unter der Breite 45° wird dieſs Verhältniſs = 10517,3.

VI. *Ueber die Vertheilung des Magnetismus in Magneten; von A. van Rees.*

Zweite Abhandlung.

29) In einer früheren Abhandlung (dies. Ann., Bd. 70, S. 1) [2]) versuchte ich den Zusammenhang zwischen der wah-

1) Biot, *Traité de phys.*, *T. I*, *p.* 409.

2) In dieser Abhandlung sind folgende sinnstörende Druckfehler eingeschlichen:

Seite 4	Zeile 12 v. o.	Entfernung *lies* Kleinheit
— 7	— 9 v. o.	*dx lies δx*
— 9	— 10 v. u.	im schwächeren *lies* ein schwächerer
— 10	— 8 v. o.	*B lies R*
— 13	— 9 v. u.	nur *wegzulassen*
— 14	— 13 v. u.	sind *wegzulassen*
— 15	— 9 v. u.	gleich *lies* proportional

ren Vertheilung der beiden magnetischen Fluida in den kleinsten Theilchen eines Magnets, und ihrer scheinbaren Vertheilung in dessen Hälften näher zu beleuchten. Eine einfache Beweisführung leitete mich damals zu dem Satze, daſs, wenn man durch z die Intensität des magnetischen Moments der Theilchen im Abstande x von der Mitte des Stabes andeutet, die Quantität y des freien Magnetismus, welche an dieser Stelle angenommen werden muſs, damit die Wirkung des Magnets nach auſsen die nämliche bleibe, dem Differentialquotienten $-\frac{dz}{dy}$ proportional sey. Bei Anwendung dieses Satzes auf das Gesetz der Vertheilung des freien Magnetismus in Stahlmagneten, wie es von Biot aus den Coulomb'schen Beobachtungen abgeleitet und in der Gleichung

$$y = A(\mu^x - \mu^{-x})$$

enthalten ist, zeigte sich, daſs, dieses Gesetz als wahr angenommen, das magnetische Moment des kleinsten Theilchen durch die Gleichung

$$z = a - b(\mu^x + \mu^{-x}),$$

worin a, b und μ constante, für jeden besonderen Magnet aus Beobachtungen zu bestimmende Gröſsen sind, ausgedrückt werde. Wenn x und z als Coordinaten einer Curve (der magnetischen Intensitätscurve) betrachtet werden, gehört die Gleichung zur Kettenlinie.

30) Zu gleicher Zeit merkte ich an, daſs die Vertheilung des Magnetismus bei einem gleichmäſsig über seiner ganzen Länge mit einer galvanischen Spirale umgebenen Eisenstabe wahrscheinlich dieselbe sey, als bei jedem regelmäſsig gestrichenen Stahlmagneten. Da ich nun zur Prüfung des angezeigten Resultates keine Beobachtungen über das magnetische Moment der Stahlmagnete in verschiedenen Abständen von ihrer Mitte vorfand, benutzte ich die von Lenz und Jacobi bei Elektromagneten erhaltenen Bestimmungen. Hieraus ergab sich unzweifelhaft, daſs die magnetische Intensitätscurve sich mehr der Kettenlinie als der von Lenz und Jacobi empirisch angenommenen Parabel

nähert. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der Kettenlinie berechneten Werthen von *z* fielen alle innerhalb der Gränze der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler, aufser den an den Enden der Stäbe, wo, vorzüglich bei langen Stäben, die Berechnung stets gröfsere Werthe als bei der Beobachtung gefundene lieferte.

In der Absicht, theils die Identität der Intensitätscurve und der Kettenlinie einer mehr directen Prüfung zu unterwerfen, theils die früher aufgestellte Theorie von andern Seiten zu beleuchten, stellte ich später an Stahlmagneten und durch Influenz magnetisirten Eisenstäben einige Messungen an, deren Ergebnisse ich mir hier mitzutheilen erlaube.

31) Da ich jedoch, nach dem Vorgange Lenz's und Jacobi's, zu diesen Messungen die in einer Inductionsspirale erregten momentanen Ströme benutzt, und ihre Stärke dem Sinus des halben an einem mit der Inductionsspirale verbundenen Galvanometer beobachteten Ablenkungswinkels proportional gesetzt habe, ist es nöthig vorher eine Einwendung, welche gegen die Genauigkeit dieser Methode erhoben werden könnte, zu beseitigen. Die der Theorie des Pendels entlehnte Proportionalität der Stärke des momentanen Inductionsstromes und des Sinus des halben Ablenkungswinkels kann nur als bewiesen betrachtet werden, wenn die durch den Strom wie durch einen Stofs in Bewegung gesetzte Galvanometernadel während ihrer Bewegung allein der erdmagnetischen Kraft unterworfen ist, was jedoch nicht der Fall. Die in Bewegung begriffene Nadel wirkt inducirend, sowohl auf die Drahtwindungen als auf die übrigen metallischen, meist zur Dämpfung der Bewegung angebrachten Theile des Galvanometers. Die schnelle Abnahme der Oscillationen der Nadel liefert den Beweis, dafs die so entstandenen Inductionsströme kräftig auf sie zurückwirken. Es würde äufserst schwierig seyn *a priori* zu entscheiden, ob, trotz dieser störenden Einwirkung, die Formel $\sin \frac{1}{2} \alpha$ (wo α den Ablenkungswinkel andeutet) noch als Maafs des momentanen Stromes anwendbar sey; ich er-

achtete daher für nöthig, diesen Punkt durch Versuche zur Entscheidung zu bringen, und schlug dazu folgenden Weg ein.

32) Sey k die elektromotorische Kraft der Induction, R der Widerstand im Schlieſsungsbogen, S die Stromstärke, so ist, dem Ohm'schen Principe zufolge:

$$S = \frac{k}{R}.$$

Ist nun die Stromstärke dem Sinus des halben Ablenkungswinkels α proportional, so kann man, da die Einheit, worauf k sich bezieht, willkührlich ist, setzen:

$$\sin \tfrac{1}{2}\alpha = \frac{k}{R}.$$

Bleibt daher in einer Versuchsreihe k constant, während R bei jedem Versuche einen andern Werth erhält, so muſs $\sin \frac{1}{2}\alpha$ dem R umgekehrt proportional seyn.

Zur Erhaltung einer constanten Kraft wurde bei jedem Versuche eine kleine, auf die Mitte eines Magnets geschobene Inductionsspirale, deren Enden durch lange Kupferdrähte mit dem Galvanometer verbunden waren, plötzlich vom Magnete abgeschoben. Damit der Widerstand nach Belieben geändert werden könne, war in der Kette ein Wheatstone'scher Rheostat angebracht. Das vom geschickten Mechanikus C. Becker in Arnheim verfertigte Galvanometer hatte eine astatische Doppelnadel, deren Schwingungsdauer ungefähr 12 Sec. war. Das jedesmal genau auf 0° erfolgende Zurückkehren der Nadel zeigte, daſs ihr magnetischer Zustand während der Versuche unverändert blieb.

Nennt man r die Zahl der Drahtwindungen auf der hölzernen Rolle des Rheostats, r' den übrigen unbekannten Widerstand einer Drahtwindung als Einheit bezogen, so ist $R = r + r'$, und $\sin \frac{1}{2}\alpha = \frac{k}{r + r'}$.

Folgende Tabelle enthält die für verschiedene Werthe von r beobachteten Ablenkungswinkel α und ihre Vergleichung mit den berechneten. Man sieht, daſs jede Beobachtung drei Mal wiederholt und daraus der mittlere Werth

genommen ist. Ich habe die einzelnen Beobachtungen mit angegeben, damit man den bei denselben erreichten Grad von Genauigkeit beurtheilen könne. Die unbekannten Constanten k und r' sind mittelst der Methode der kleinsten Quadrate, welche auch bei allen späteren Reihen angewandt wurde, aus den gesammten Beobachtungen berechnet worden. Ich fand $k = 46{,}81$; $r' = 77{,}82$.

Windungen d. Rheostats r.	Gesammt-widerst. $r+r'$.	Ablenkungswinkel α					
		Beobachtet.			Mittel.	Berechn.	$\Delta\alpha$.
5	82,82	68°,8	68°,8	68°,9	68°,50'	68°,50'	0'
20	97,82	57 ,2	57 ,2	57 ,1	57 ,10	57 ,11	− 1
40	117,82	46 ,8	46 ,8	46 ,8	46 ,48	46 ,49	− 1
60	137,82	39 ,7	39 ,8	39 ,7	39 ,44	39 ,43	+ 1
90	167,82	32 ,4	32 ,5	32 ,4	32 ,28	32 ,24	+ 4
120	197,82	27 ,3	27 ,3	27 ,3	27 ,18	27 ,22	− 4
160	237,82	22 ,9	22 ,9	22 ,9	22 ,54	22 ,42	+12
200	277,82	19 ,4	19 ,3	19 ,4	19 ,22	19 ,24	− 2
250	327,82	16 ,3	16 ,0	16 ,3	16 ,12	16 ,25	−13

Die Uebereinstimmung der Beobachtung und der Berechnung ist so groſs, daſs man die übrigbleibenden Differenzen, welche höchstens 0°,2 betragen, den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben berechtigt ist. Ich glaube daher schlieſsen zu können, daſs die Formel $\sin\frac{1}{2}\alpha$ zuversichtlich als Maaſs des Inductionsstromes angewandt werden dürfe.

Vertheilung des Magnetismus im Stahlmagnete.

34) In meiner vorigen Abhandlung wurde bereits angedeutet, wie man die Stärke des magnetischen Moments an verschiedenen Stellen eines Stahlmagnets durch Inductionsversuche bestimmen könne. Ich zeigte dort (22), daſs eine auf einen Magnet geschobene Inductionsspirale dieselbe inducirende Wirkung erleide, sey es, daſs der Magnetismus plötzlich vernichtet, oder die Spirale plötzlich vom Magnete abgeschoben werde. Die erstgenannte, von Lenz und Jacobi bei Elektromagneten angewandte Verfahrungsart ist auf Stahlmagnete nicht anwendbar; ich folgte daher letzterer.

Die zu untersuchenden, vorher durch die Methode von Elias (Ann., Bd. 62, S. 249) bis zur Sättigung magneti-

Digitized by Google

sirten Stäbe wurden in einer auf dem magnetischen Meridian senkrechten Lage befestigt. Die Inductionsspiralen waren um dünne hölzerne Hülsen gewunden, welche die Magnete so nahe umschlossen, daſs nur der zum leichten Abschieben nöthige Spielraum übrig blieb. Beim Abschieben wurde die Spirale weit genug vom Magneten entfernt, um sicher zu seyn, daſs ein weiteres Entfernen die Induction nicht vermehren könne. Auſser dem durch lange Kupferdrähte mit der Spirale verbundenen Galvanometer war ein Rheostat in der Kette angebracht, um die Stärke des Inductionsstromes in jeder Reihe dermaſsen reguliren zu können, daſs die Ablenkung der Nadel nicht zu groſs würde. Zufolge dieser Vorrichtung und des Unterschiedes der angewandten Inductionsspiralen war der Leitungswiderstand in jeder Reihe ein anderer; die Ergebnisse der verschiedenen Reihen sind deshalb nicht unter einander vergleichbar.

35) In den nun folgenden Tabellen enthält die erste Kolumne die Entfernung der Mitte der Inductionsspirale von der Mitte des Magnets; die Zahlen der zweiten und dritten geben die mittlere Ablenkung der Nadel beim Abschieben der Spirale über den nächsten Magnetpol. Jede Zahl ist das Mittel aus drei Beobachtungen. Die vierte Kolumne enthält die Mittelzahl aus den beiden vorhergehenden. Die fünfte enthält die nach der Formel

$$\sin \tfrac{1}{2}\alpha = a - b(\mu^{x} - \mu^{-x})$$

berechneten Ablenkungen; die bei jedem Stabe angegebenen Werthe der Constanten a, b, μ sind mit Hinzuziehung aller Beobachtungen bestimmt. Die Differenzen der Beobachtung und Berechnung sind in der letzten Kolumne notirt. Bei der Vergleichung dieser Differenzen mit den in der ersten Abhandlung bei den Elektromagneten von Lenz und Jacobi gefundenen ist es nothwendig zu bemerken, daſs letztere sich auf den halben Ablenkungswinkel $\frac{1}{2}\alpha$ beziehen, und deshalb, wenn ihr Gröſsenverhältniſs zu den unterstehenden richtig geschätzt werden soll, verdoppelt werden müssen.

I. Quadratischer Magnet, lang 500 Mm., breit und dick 20 Mm., Länge der Inductionsspirale 20 Mm.

$a = 1{,}48648$ $\quad log\, b = 9{,}69062$ $\quad log\, \mu = 0{,}01590.$

Entfernung von der Mitte.	Ablenkung der Nadel $=\alpha$. N. Pol.	S. Pol.	Mittel.	Berechn.	$\Delta\alpha$.
0 Ctm.	60° 14′	61° 8′ (1)	60° 41′	60° 44′	— 3′
2 -	60 26	60 46	60 36	60 23	+13
4 -	59 38	58 52	59 15	59 20	— 5
6 -	57 48	57 18	57 33	57 36	— 3
8 -	55 16	54 56	55 6	55 11	— 5
10 -	52 32	51 46	52 9	52 5	+ 4
12 -	48 26	47 58	48 12	48 20	— 8
14 -	44 0	43 50	43 55	43 54	+ 1
16 -	38 48	39 6	38 57	38 49	+ 8
18 -	32 52	33 50	33 21	33 5	+16
20 -	26 36	27 36	27 6	26 40	+26
22 -	18 54	20 0	19 27	19 33	— 6
23 -	15 6	15 20	15 13	15 23	—10

II. Quadratischer Magnet, lang 625 Mm., breit und dick 26 Mm., Länge der Inductionsspirale 20 Mm.

$a = 0{,}58646$ $\quad log\, b = 8{,}97883$ $\quad log\, \mu = 0{,}02348.$

Entfernung von der Mitte.	Ablenkung der Nadel $=\alpha$. N. Pol.	S. Pol.	Mittel.	Berechn.	$\Delta\alpha$.
0 Ctm.	47° 0′	46° 16′	46° 38′	46° 39′	— 1′
4 -	46 2	45 50	45 56	46 6	—10
8 -	44 18	44 20	44 19	44 24	— 5
12 -	41 48	41 18	41 33	41 31	+ 2
16 -	37 48	37 0	37 24	37 21	+ 3
20 -	32 14	31 28	31 51	31 44	+ 7
24 -	25 2	24 2	24 32	24 28	+ 4
26 -	20 36	19 52	20 14	20 7	+ 7
28 -	15 50	14 56	15 23	15 15	+ 8
30 -	9 52	9 8	9 30	9 48	—18

1) Der Theorie zufolge müſste der Inductionsstrom der nämliche seyn, sey es, daſs die Spirale von der Mitte des Magnets über den Nordpol oder über den Südpol abgeschoben würde. Ich fand aber durchgängig die Ablenkung der Nadel in diesen beiden Fällen mehr oder weniger ungleich, ohne den Grund dieser Abweichung auffinden zu können.

III. Cylindrischer Magnet, lang 802 Mm., dick 16,5 Mm., Länge der Inductionsspirale 10 Mm.

$a = 0,46658$ $\quad log\, b = 8,14700$ $\quad log\, \mu = 0,03695.$

Entfernung von der Mitte.	Ablenkung der Nadel $= \alpha$.				$\varDelta \alpha$.
	N. Pol.	S. Pol.	Mittel.	Berechn.	
0 Ctm.	52° 2′	52° 28′	52° 15′	52° 1′	+14′
8 -	51 10	51 10	51 10	51 10	0
16 -	48 8	48 0	48 4	48 11	− 7
20 -	45 46	45 0	45 23	45 33	−10
24 -	42 10	41 8	41 39	41 47	− 8
28 -	36 58	36 0	36 29	36 31	− 2
32 -	29 44	29 2	29 23	29 13	+10
36 -	19 30	19 10	19 20	19 6	+14
39,3 -	7 46	7 38	7 42	7 53	−11

36) Beim Ueberblick dieser Tabellen ergiebt sich, daſs die an den beiden Hälften jedes Stabes in gleicher Entfernung von der Mitte erhaltenen Ablenkungen gröſsere Unterschiede zeigen als die von Lenz und Jacobi bei Eisenstäben beobachteten. Dieses kann jedoch nicht den Beobachtungen zugeschrieben werden, da die drei Beobachtungen, aus welchen jedesmal das Mittel genommen wurde, höchst selten mehr als 0°,3 differirten; es findet aber seine Erklärung in der gröſseren Schwierigkeit, stählerne Stäbe gleichmäſsig zu härten, als homogenes weiches Eisen darzustellen.

37) Die Kleinheit der Differenzen $\varDelta \alpha$ zeigt ferner, daſs die Kettenlinie bei Stahlmagneten eine eben so groſse Annäherung giebt, als bei Elektromagneten. Indessen ist zu bemerken, daſs auch bei jenen die letzte Differenz immer negativ und auſserdem eine mehr oder wenig regelmäſsige Folge der Zeichen + − + − merkbar ist, wie wir dieſs früher (27) bei den Elektromagneten fanden. Obwohl daher die Beobachtungen die Vermuthung, daſs die Vertheilung des Magnetismus in Stahl- und in Elektromagneten das nämliche Gesetz befolge, bestätigen, bleibt es jedoch zweifelhaft, ob die Kettenlinie die wahre Intensitätscurve sey. Diesen wichtigen Punkt bestimmter zu prüfen, stellte ich, in der Ueberzeugung, daſs die Form der Curve desto deutlicher hervortreten müsse, je länger der Magnet im Ver-

hältniſs zu seiner Dicke sey, an einem Magnetstabe, dessen Länge die Dicke 100 Mal übertraf, eine letzte Beobachtungsreihe an. Wie ich schon beim Stabe III gethan, wurden die Beobachtungen auch jetzt bis an das äuſserste Ende des Stabes fortgesetzt, so daſs bei der letzten Beobachtung die hölzerne Hülse, die etwas breiter war als die Drahtspirale, ganz am Ende des Stabes lag; demgemäſs wurde die Spirale nur 10 Mm. lang genommen.

38) Die Wichtigkeit der aus dieser Reihe hervorgehenden Folgerung veranlaſst mich, in folgender Tabelle die einzelnen Beobachtungen mitzutheilen. Die oben (35. Note) bemerkte Ungleichheit der Induction, je nachdem die Spirale von der Mitte des Stabes über den Nord- oder den Südpol abgeschoben wurde, fand zufällig bei diesem Stabe nicht statt. Bei der Berechnung der Werthe von *a*, *b* und μ ist die letzte Beobachtung nicht mit benutzt, damit die Abweichung der Intensitätscurve von der Kettenlinie am Ende des Stabes, falls sie wirklich vorhanden, deutlicher hervortreten möchte. Man wird sehen, daſs dieser Zweck nicht verfehlt worden ist.

IV. Cylindrischer Magnet, lang 801 Mm., dick 8 Mm., Länge der Inductionsspirale 10 Mm.[1]).

$a = 0{,}22640$ $\quad log\, b = 8{,}51401$ $\quad log\, \mu = 0{,}02150.$

Entfern. von der Mitte.	Ablenkung der Nadel $=\alpha$.								$\Delta\alpha$.
	N. Pol.			S. Pol.			Mittel.	Berechn	
0 Ctm.	21°,8	21°,9	21°,9	21°,9	21°,8	21°,9	21°,52′	21°,21′	+31′
8 -	21 ,2	21 ,5	21 ,0	21 ,0	21 ,1	20 ,9	21 , 7	20 ,58	+ 9
16 -	20 ,2	20 ,0	20 ,1	18 ,8	18 ,8	18 ,7	19 ,26	19 ,46	−20
20 -	18 ,9	18 ,9	18 ,9	17 ,6	17 ,8	17 ,8	18 ,19	18 ,48	−29
24 -	17 ,8	17 ,8	17 ,8	17 ,0	17 ,0	16 ,8	17 ,22	17 ,33	−11
28 -	16 ,7	16 ,7	16 ,6	16 ,1	16 ,3	16 ,3	16 ,27	15 ,58	+29
32 -	14 ,8	14 ,9	14 ,7	14 ,9	14 ,5	14 ,8	14 ,46	13 ,59	+47
36 -	11 ,0	10 ,9	11 ,0	11 ,1	10 ,9	11 ,0	10 ,59	11 ,32	−33
39,25 -	4 ,0	3 ,8	3 ,9	4 ,0	4 ,1	4 ,1	3 ,59	9 , 8	−5°9′

39) In dieser Reihe sind die Differenzen zwischen der Beobachtung und der Berechnung nicht nur viel gröſser als

1) Dieser Magnet und der vorhergehende waren von Guſsstahl, und glashart.

in jeder der früheren, sondern sie befolgen auch einen mehr regelmäſsigen Gang, und vorzüglich weicht der beobachtete Werth von α am Ende des Stabes von der sich an die übrigen Beobachtungen so nahe wie möglich anschlieſsenden Kettenlinie ganz und gar ab. Ich folgere daraus, daſs, obwohl die Kettenlinie bei Magneten, die höchstens funfzig Mal länger als dick sind, eine in den meisten Fällen genügende Annäherung liefert, die wahre Intensitätscurve, oder mit anderen Worten, das Gesetz der Vertheilung des Magnetismus im Stahl- und Elektromagneten noch zu finden sey.

Vertheilung des Magnetismus in zwei gleichen, mit den ungleichnamigen Polen sich berührenden Magneten.

40) Wenn die ungleichnamigen Pole zweier Magnete aneinandergelegt sind, wird der Magnetismus jedes Magnets durch den Einfluſs des anderen verstärkt, und zwar am kräftigsten an der Berührungsstelle, immer schwächer nach dem entfernten Ende hin. Es entsteht dadurch in jedem Magnete eine unsymmetrische Vertheilung des Magnetismus; die in der Mitte des Stabes gelegene neutrale Linie ändert ihre Stelle, und nähert sich dem Pole, der mit dem zweiten Magnete in Berührung ist. Hievon überzeugt man sich leicht, wenn man eine kleine Declinations- oder Inclinationsnadel längs dem Magnete hinführt. Seyen SN, $S'N'$ (Fig. 2, Taf. II) die zwei Magnete; M, M' die Stellen der neutralen Linien, so findet man, während der Berührung, diese Linien nach m, m' versetzt, so daſs z. B. der Stab SN südpolar von S bis m, nordpolar von m bis N ist. Die Schnelligkeit der Schwingungen der zu diesem Versuche angewandten Nadel zeigt zugleich, daſs die Intensität des freien Magnetismus zwischen m und m' durch die Berührung sehr geschwächt und in der Berührungsstelle selbst $=0$ ist.

41) Man betrachte nun die zwei Stäbe als ein Ganzes, und es wird sogleich einleuchten, daſs solches sich in dem Zustande befinde, dessen ich als einer Darlegung, wie in einem Magnete consequente Punkte entstehen können, Erwähnung gethan (14). Denn obwohl die Verstärkung

des magnetischen Moments an den Enden N und S' am gröſsten ist, so bleibt dennoch, wegen der nicht vollkommenen Berührung, das Moment der dortigen Theilchen niedriger als in der Mitte jedes Stabes bei m und m'; daher findet man, von S nach N' fortschreitend, in m ein Maximum, in NS' ein Minimum, in m' ein zweites Maximum. Die der früheren Abhaudlung entlehnten Fig. 3 u. 4, Taf. II, sind daher auf den gegenwärtigen Fall anwendbar; erstere zeigt die wahre Vertheilung des Magnetismus läugs dem Doppelstabe, letztere versiunlicht die Vertheilung des freien Magnetismus und die dreimalige Abwechslung der Polarität.

Es schien mir wichtig, den gegenseitigen Einfluſs der Magnete durch genaue Messungen zu bestimmen. Da dieser nur eine temporäre, mit der Berührung der Magnete zugleich aufhörende Kräftigung des magnetischen Moments veranlaſst, kann zu seiner Bestimmung die von Lenz und Jacobi angewandte Methode befolgt werden; der bleibende Magnetismus der Magnete hingegen wird durch die in (34) angezeigte Methode gemessen werdeu müssen.

42) Meine Versuche wurden daher in folgender Weise angestellt. Nachdem der Magnet SN gehörig befestigt war, wurde eine mit den Drahtenden des in einer Entfernung von 6,5 Met. aufgestellten Galvanometers verbundene Inductionsspirale auf die zu untersuchende Stelle des Magnets gebracht und die Ablenkung der Nadel beim Abschieben der Spirale über das nächste Ende des Magnets beobachtet. Dann wurde die Spirale wieder an die nämliche Stelle gebracht, der Magnet $S'N'$ angelegt, und, bei unveränderter Lage der Spirale, plötzlich abgerissen und entfernt, wobei zugleich die Ablenkung der Nadel notirt wurde. Endlich wurde die erste Beobachtung nochmals wiederholt, damit es erhelle, ob der bleibende Magnetismus des ruhenden Magnets SN beim Anlegen und Abreiſseu des zweiten ten Magnets abgeändert worden sey. Kaum bedarf ich hinzuzufügeu, daſs keine Beobachtung geschah, bevor die Nadel auf 0° zur Ruhe gekommeu war.

Die Magnete waren 625 Mm. lang, 20 Mm. breit und dick; eines ist schon oben unter No. II erwähnt worden.

Die Inductionsspirale und der Galvanometer waren auch dieselben wie damals; nur der Widerstand in der Kette war ein anderer.

43) In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Beobachtungen zusammengestellt. Die erste Kolumne giebt die Entfernung der Mitte der Spirale von der Mitte des Magnets *SN*; die zwei folgenden enthalten die beobachteten Ablenkungen der Nadel beim Abschieben der Spirale vor dem Anlegen und nach dem Abreiſsen von *S'N'*. Ist α die mittlere Ablenkung aus II und III, und α' die Ablenkung IV, dann wird, hinsichtlich des unter der Inductionsspirale gelegenen Theils des Magnets, $\sin\frac{1}{2}\alpha$(V) das Moment des bleibenden, $\sin\frac{1}{2}\alpha'$ (VI) das Moment des inducirten Magnetismus seyn. Die Summe $\sin\frac{1}{2}\alpha+\sin\frac{1}{2}\alpha'$ (VII) bezeichnet daher das magnetische Moment während der Berührung des Magnets [1]).

I. Entfernung von der Mitte.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	α.		α'.	$\sin\frac{1}{2}\alpha$.	$\sin\frac{1}{2}\alpha$.	$\sin\frac{1}{2}\alpha+\sin\frac{1}{2}\alpha'$.
30 Ctm. nach N.	16°,0	15°,8	44°,1	0,1383	0,3754	0,5137
28 - - -	25 ,8	26 ,0	37 ,0	0,2241	0,3173	0,5414
24 - - -	41 ,9	42 ,3	23 ,9	0,3592	0,2071	0,5663
20 - - -	55 ,5	55 ,2	18 ,1	0,4643	0,1573	0,6216
16 - - -	65 ,9	65 ,9	13 ,2	0,5439	0,1149	0,6588
12 - - -	74 ,3	74 ,1	9 ,4	0,6032	0,0819	0,6851
8 - - -	80 ,1	80 ,2	6 ,9	0,6438	0,0602	0,7040
4 - - -	83 ,8	83 ,7	5 ,2	0,6675	0,0454	0,7129
0 - - -	84 ,8	84 ,9	3 ,8	0,6711	0,0349	0,7060
0 Ctm. nach S. (2)	83 ,8	83 ,7	4 ,2			
4 - - -	81 ,9	82 ,0	3 ,0	0,6557	0,0262	0,6819
8 - - -	78 ,0	77 ,8	2 ,4	0,6286	0,0209	0,6495
12 - - -	72 ,8	73 ,0	1 ,7	0,5941	0,0148	0,6089
16 - - -	65 ,2	65 ,3	1 ,4	0,5391	0,0122	0,5513
20 - - -	55 ,3	55 ,2	1 ,4	0,4637	0,0122	0,4759
24 - - -	43 ,0	43 ,0	0 ,8	0,3665	0,0070	0,3735
28 - - -	26 ,6	26 ,8	0 ,5	0,2309	0,0044	0,2353
30 - - -	16 ,9	16 ,8	0 ,3	0,1465	0,0026	0,1491

1) Zur Prüfung der Genauigkeit der angewandten Methode wurde die Spirale, wenn sie auf dem Theile *MS* lag, zuweilen auch während der Berührung der Magnete abgeschoben. Der Sinus des alsdann beobachteten halben Ablenkungswinkels stimmte jedesmal innerhalb der Gränzen der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler mit der Summe $\sin\frac{1}{2}\alpha+\sin\frac{1}{2}\alpha'$ überein.

2) Von hier an wurde die Spirale, bei den Beobachtungen II und III, über den Südpol abgeschoben.

44) Aus der Vergleichung der zusammengehörigen Zahlen in II und III ergiebt sich, daſs die durch Influenz von $S'N'$ veranlaſste Abänderung des magnetischen Zustandes von SN schnell vorübergehend gewesen. Wenn daher ein bis zur Sättigung magnetisirter Stahlstab einer seinen Magnetismus erhöhenden Influenz ausgesetzt wird, kehrt er, wie das weiche Eisen, beim Aufhören dieses Einflusses sehr bald in den früheren Zustand zurück.

Ferner zeigen die Zahlen in IV und V, daſs die temporäre Verstärkung des Magnetismus zwar von N nach S fortwährend geringer, jedoch noch bis am Ende S merkbar war.

Endlich ersieht man aus VII, daſs das Maximum des magnetischen Moments durch die Influenz des Magnets $S'N'$ von der Mitte von SN ungefähr 4 Ctm. nach N hin versetzt worden.

Der Inhalt der Tabelle ist in Fig. 5, Taf. II, anschanlich dargestellt. $A'M'B$ ist die Intensitätscurve des bleibenden Magnetismus; $A'mB'$ die Intensitätscurve während der Berührung des Stabes $S'N'$. Die Ordinaten PQ, PR in jedem Punkte P sind daher dem magnetischen Momente des Stabes in diesem Punkte, vor und während der Berührung, proportional.

Vertheilung des Magnetismus in einem der Influenz von Magneten ausgesetzten Eisenstabe.

45) Die von mir aufgestellte Theorie ergab unter andern Folgerungen den merkwürdigen Satz, daſs auf jeder Endfläche eines Magnets eine Menge freien magnetischen Fluidums vorhanden sey, die nicht nur durch die allgemeine Formel $y = -\frac{dz}{dx}$ nicht angedeutet wird, sondern die auch zuweilen dem freien Fluidum in der durch diese Endfläche begränzten Hälfte des Magnets entgegengesetzt seyn kann (13). Ich zeigte daselbst, daſs dieser Fall bei einem Magnete eintreten müsse, sobald das magnetische Moment von der Mitte nach den Enden fortwährend zunimmt. Damals

fehlten mir die experimentalen Beweise zur Bestätigung dieses Satzes; erst später bemerkte ich, daſs dieser Zustand sehr leicht in einem durch Influenz temporär magnetisirten Eisenstabe hervorgebracht werden könne.

46) Wenn man einen mit einem Magnet *NS* (Fig. 6, Taf. II) in Berührung gebrachten Eisenstab *AB* mittelst einer kleinen Declinations- oder Inclinationsnadel untersucht, so findet man, daſs er in seiner ganzen Länge denselben freien Magnetismus zeigt, als der anliegende Magnetpol. Das allgemeine Gesetz der Abstoſsung gleichnamig magnetisirter Körper scheint daher zu fordern, daſs zwischen dem Stabe und dem Magnete Abstoſsung stattfinde; dennoch wird, wie bekannt, der Stab vom Magnete angezogen.

47) Dieses Paradoxon zu lösen, braucht man nur den magnetischen Zustand des Stabes näher in's Auge zu fassen. Sey, wie die Figur andeutet, der anliegende Pol ein Nordpol, so erfolgt durch dessen Influenz eine Trennung der magnetischen Fluida im Eisen; das Nordfluidum wird nach *B* hin abgestoſsen, das Südfluidum nach *A* hin angezogen. Jedes Eisentheilchen wird ein Magnetchen mit einem Nordpole nach *B*, einem Südpole nach *A* hingesendet. Da aber der Magnet auf die naheliegenden Theilchen kräftiger, auf die weiter abgelegenen immer schwächer wirkt, so muſs das magnetische Moment der Theilchen in *B* am schwächsten seyn, und nach *A* hin zunehmen, dergestalt, daſs in der Richtung von *B* nach *A* jeder Südpol eines vorhergehenden Theilchens schwächer ist, als der Nordpol des folgenden. Läſst man daher (5) die entgegengesetzten Pole zweier anliegenden Theilchen zusammenfallen, so wird der schwächere Südpol vom stärkeren Nordpol neutralisirt und es bleibt in der ganzen Länge des Stabes freies Nordfluidum übrig. Nur an der Endfläche *A* finden die Südpole der letzten Theilchen keine weiter an sie gränzenden; das in ihnen vorhandene Südfluidum bleibt daher ungeschwächt, und dieſs ist der Grund weshalb der Eisenstab am Magnete festhält. Man kann sich auſserdem leicht überzeugen, daſs die Menge des freien Südfluidums in *A* der ganzen im

Stabe und an der Endfläche *B* vorhandenen Menge freien Nordfluidums gleich ist.

48) Es wäre jedoch möglich, dafs die Sache sich anders verhielte. Die unmittelbare Influenz des Nordpols *N* macht zwar die näher gelegenen Eisentheilchen stärker magnetisch als die weiter abgelegenen; jedoch könnte die gegenseitige Einwirkung der nunmehr magnetisirten Theilchen, welche der Kräftigung der mittleren am günstigsten ist, diesen Zustand abändern und ein Maximum des magnetischen Moments in einer gewissen Entfernung von *A* veranlassen. Das freie Fluidum würde dann an der Stelle dieses Maximums $=0$, und von da nach *A* hin südpolar seyn. Indessen lehrt die Beobachtung das Gegentheil, so oft der Stab den Magnet berührt; liegt aber der Stab in gewisser Entfernung vom Magnete, so beobachtet man auf ihm eine neutrale Linie, die bei geringer Entfernung dem Ende *A* nahe ist, bei gröfserer Entfernung sich mehr der Mitte nähert und bei unendlicher Entfernung des Magnetes gerade in die Mitte fallen würde. Im magnetischen Zustande eines in der Richtung der Inclinationsnadel dem Einflusse des Erdmagnetismus ausgesetzten Eisenstabes findet man letzteren Fall realisirt.

49) Folgende Versuchsreihe wurde mit einem 938 Mm. langen, 20 Mm. breiten und dicken Eisenstabe, und dem 500 Mm. langen Magnete, dessen oben unter No. I erwähnt, angestellt. Stab und Magnet waren in inniger Berührung auf eine dünne hölzerne Latte befestigt. Eine 20 Mm. lange, mit dem Galvanometer verbundene Inductionsspirale wurde nach und nach auf verschiedene Stellen des Stabes und des Magnetes gebracht, und die Stärke des magnetischen Momentes unter der Spirale auf gewöhnliche Weise durch das Abschieben der Spirale bestimmt. Dieses geschah über *B* oder über *S* hin, je nachdem die Spirale links oder rechts von der Mitte *M*, in deren Nähe die neutrale Linie war, auflag. Nachdem die Beobachtungen beendigt waren, wurde der Eisenstab entfernt und der Magnet hinsichtlich seines bleibenden Magnetismus untersucht.

Die Lage der Mitte der Inductionsspirale ist für den Stab durch deren Entfernung von A, und für den Magnet durch die Entfernung von M angegeben.

Beim Eisenstabe, der auſser Berührung des Magnetes kaum merkbare Spuren von Magnetismus zeigte, ist nur der inducirte Magnetismus in Betracht zu ziehen. Die von diesem Magnetismus beim Abschieben der Spirale hervorgebrachten Ablenkungen der Nadel sind in der zweiten, die Sinus der halben Ablenkungswinkel in der dritten Kolumne enthalten.

Beim Magnete deuten α und α' die während der Berührung und nach der Entfernung des Eisenstabes beobachteten Ablenkungswinkel an. Daher ist $\sin \frac{1}{2}\alpha$ das Maaſs des durch Reaction des Eisens verstärkten magnetischen Momentes an der Stelle der Inductionsspirale, und $\sin \frac{1}{2}\alpha'$ das Maaſs des Momentes des bleibenden Magnetismus. Die Differenz $\sin \frac{1}{2}\alpha - \sin \frac{1}{2}\alpha'$ giebt demzufolge das Moment des im Magnete inducirten Magnetismus.

Jeder Werth von α und α' ist aus drei Beobachtungen abgeleitet; nur die der Mitte des Magnetes zugehörigen Zahlen beruhen auf sechs Beobachtungen. Die an derselben Stelle beobachteten Ablenkungen waren in dieser Reihe durch eine Ungenauigkeit in den Schlieſsungen weniger übereinstimmend als sonst der Fall war; da jedoch nicht die Prüfung eines numerischen Gesetzes, sondern nur eine Erläuterung des wechselseitigen Einflusses des Eisenstabes und des Magnetes erzielt worden, schien es mir unnöthig, die Versuche zu wiederholen.

Eisenstab BA.

Entfernung von A.	Ablenkung α.	$\sin \frac{1}{2}\alpha$.
90 Ctm.	1° 38′	0,0142
80 -	4 8	0,0361
70 -	6 42	0,0584
60 -	8 40	0,0756
50 -	11 16	0,0982
40 -	15 56	0,1386
30 -	23 2	0,1996
25 -	25 56	0,2244

Entfernung von A.	Ablenkung α.	$sin \frac{1}{2}\alpha$.
20 Ctm.	29° 26′	0,2540
15 -	34 2	0,2926
10 -	39 14	0,3357
5 -	43 38	0,3716
2 -	46 12	0,3923

Magnet NS.

Entfernung von der Mitte.	Ablenkung.		$sin \frac{1}{2}\alpha$.	$sia \frac{1}{2}\alpha'$.	$sin \frac{1}{2}\alpha - sin \frac{1}{2}\alpha'$.
	α.	α'.			
24 Ctm. nach N.	54° 40′	17° 4′	0,4592	0,1484	0,3108
20 - - -	63 38	40 4	0,5272	0,3426	0,1846
16 - - -	72 48	56 34	0,5934	0,4738	0,1196
12 - - -	83 42	70 50	0,6672	0,5795	0,0877
8 - - -	89 12	81 14	0,7021	0,6510	0,0511
4 - - -	92 18	86 46	0,7212	0,6869	0,0343
0 - - -	90 16	88 55	0,7087	0,7004	0,0083
4 Ctm. nach S.	88 24	85 58	0,6972	0,6818	0,0154
8 - - -	80 6	78 42	0,6435	0,6341	0,0094
12 - - -	68 26	69 2	0,5623	0,5666	—0,0043
16 - - -	54 48	54 30	9,4602	0,4579	0,0023
20 - - -	38 20	37 30	0,3283	0,3214	0,0069
24 - - -	15 12	15 14	0,1323	0,1325	—0,0002

50) Aus diesen Beobachtungen erhellet, daſs nicht nur der Eisenstab durch Einfluſs des Magnetes einen beträchtlichen Grad von Magnetismus erhalten, sondern daſs auch der magnetische Zustand dieses letzteren, vorzüglich am anliegenden Ende, durch die Reaction des Eisens sehr merkbar verstärkt worden, demzufolge die neutrale Linie ungefähr 4 Ctm. nach dem Stabe hin fortgerückt ist. In Fig. 6, Taf. II, sind die Ergebnisse der Beobachtung anschaulich vorgestellt: $PM'Q$ ist die Intensitätscurve des Magnets auſser Berührung mit dem Eisenstabe, dessen Intensitätscurve dann mit der Axe BA zusammenfällt. Dahingegen sind $B'CA'$ und $P'm'Q'$ die Intensitätscurven des Stabes und des Magnetes während der Berührung.

51) Der magnetische Zustand eines zwischen den entgegengesetzten Polen zweier gleichen Magnete gestellten Eisenstabes geht aus Obigem leicht hervor. Alle Eisentheilchen werden in diesem Falle im nämlichen Sinne magnetisirt, am stärksten an den Enden, am schwächsten in der

Mitte. Daher ist (13) der freie Magnetismus in jeder Hälfte des Stabes gleichnamig mit dem diese Hälfte berührenden Magnetpol, und nimmt nach der Mitte hin, wo eine neutrale Linie ist, ab. Auf den beiden Endflächen hingegen ist der entgegengesetzte freie Magnetismus vorhanden; daher die Anziehung zwischen dem Eisenstabe und den Magneten. Von der Wahrheit dieser Vorstellung wird man sich durch die einfachen Versuche überzeugen können.

Zusatz des Herausgebers. — Das vom Hrn. Verf. der vorstehenden Abhandlung im §. 46 erwähnte Paradoxon habe auch ich vor längerer Zeit, und zwar bei einem hufeisenförmigen Elektromagnet zu beobachten Gelegenheit gehabt. Wenn man über einem solchen Magnet, während er aufrecht steht, ein bloſses Hufeisen von gleichen Dimensionen hält, so zeigt es entgegengesetzte Polarität wie der Elektromagnet. Setzt man es aber mit diesem in Berührung, so ergiebt jeder Schenkel dieselbe Polarität wie der ihn tragende Schenkel des Elektromagnets. Man hat dann in dem Continuum einen Nord- und einen Südpol, die durch zwei Null-Linien in den beiden Biegungen getrennt sind. Ich glaube die Erscheinung erklärt sich am einfachsten, wenn man, im Sinne der Ampère'schen Theorie, annimmt, daſs die im Hufeisen und im Elektromagnet einander parallel gestellten Molecularströme von der Mitte der Drahtrollen aus nach beiden Seiten hin an Zahl abnehmen, und daſs die Angabe des zur Prüfung der Polarität angewandten Probemagnets die Resultante der Einwirkung aller dieser Ströme auf denselben sey.

VII. *Nachweis, daſs in den elektrischen Polen des Boracits und Titanits sowohl während ununterbrochen steigender als sinkender Temperatur ein Wechsel der Elektricitäten stattfindet;* *von W. Hankel.*

Im 50. Bande dieser Annalen, S. 244 ff. und S. 471, habe ich Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, daſs bei den Krystallen des Boracits und Titanits sowohl während ununterbrochen steigender als sinkender Temperatur ein Wechsel in den Elektricitäten der einzelnen Pole eintrat. Beim Boracit ist dieser Wechsel sogar ein wiederholter, so daſs z. B. eine Ecke des Boracitwürfels bei anfangender Erwärmung erst —, dann bei weiter steigender +, und bei noch weiter steigender wieder —; beim Abkühlen dagegen erst +, dann beim weiteren Sinken der Temperatur —, und zuletzt wieder + wird. Analog verhalten sich diejenigen Ecken des Krystalles, welche bei steigender Temperatur zuerst + sind. Diese mir wichtig scheinende Thatsache hatte ich nicht versäumt durch zahlreiche, mit der gröſsten Genauigkeit, und in mehrfachen Abänderungen angestellte Versuche zu bestätigen.

Die HH. P. Rieſs und G. Rose, welche im 59. Bande dieser Annalen, S. 351 ff. eine Abhandlung über die Elektricität, welche die Krystalle durch Erwärmen zeigen, bekannt gemacht, glaubten indeſs gefunden zu haben, daſs die von mir beobachteten Wechsel der Elektricitäten nicht existiren; sie schrieben dieselben vielmehr einer von mir übersehenen Aenderung der Wärmebewegung im Innern des Krystalles zu, und glaubten, daſs nach der von ihnen angewandten Methode, welche solche unregelmäſsige Wärmebewegungen nicht erlaubte, diese Wechsel auch nicht beobachtet würden.

In Erwiederung hierauf machte ich im 61. Bande dieser Annalen, S. 281, die Mittheilung, daſs auch nach der

von dem Hrn. P. Rieſs angewandten Untersuchungsmethode diese Wechsel ebenfalls in der früher von mir beschriebenen Weise einträten. In einem Nachtrage zu der oben erwähnten Abhandlung wiederholen aber die HH. Rieſs und Rose in demselben Bande, S. 664 ff., ihre vorige Behauptung über das Nichtvorhandenseyn dieser Wechsel der Elektricitäten, ohne daſs sie neue Versuche angestellt hätten; wenigstens geht dieſs aus ihren Worten nicht hervor.

Unter solchen Umständen hielt ich es für besser, daſs dieser streitige Punkt erst zwischen den HH. Rieſs und Rose und mir auf eine bestimmte Weise erledigt würde, ehe eine weitere Veröffentlichung darüber geschähe. Ich benutzte deshalb die Anwesenheit des Hrn. Prof. Kämtz aus Dorpat hier in Halle im Sommer 1844, um demselben die Wechsel der Elektricitäten am Boracit und Titanit zu zeigen, und bat denselben dann, diese Resultate seiner eigenen Beobachtungen, bei denen auch Hr. Prof. Schweigger noch zugegen war, auf seiner beabsichtigten Reise nach Berlin dem Hrn. Dr. Rieſs mitzutheilen. Diese Mittheilung hatte Hr. Prof. Kämtz auch Hrn. Dr. Rieſs gemacht, und ich hoffte, daſs letzterer sich dadurch bewogen fühlen würde, seine früheren Versuche zu wiederholen. Da dieses aber nicht geschehen war, so benutzte ich meine Anwesenheit in Berlin im vorigen Frühjahr, um den Hrn. Dr. Rieſs diese Wechsel der Elektricitäten mit seinen Apparaten nachzuweisen, und ihn so von der Richtigkeit meiner Beobachtungen zu überzeugen.

Bei der Wichtigkeit, welche mir diese Wechsel für die Lehre von der Thermoelektricität der Krystalle zu haben scheinen, erachte ich es indeſs nicht für überflüssig, eine vollständige Beobachtungsreihe am Boracit und am Titanit mitzutheilen, und zugleich das Verfahren zu beschreiben, durch welches Jeder mit der gröſsten Leichtigkeit diese Wechsel zu beobachten vermag.

In der Fig. 7, Taf. II, stellt *ABCD* einen aus unverzinntem Eisenblech verfertigten Cylinder dar, welcher unten offen ist, oben aber einen schüsselförmig vertieften Bo-

den trägt. In diesen blechernen Cylinder wird die Spirituslampe *F* gestellt, deren Flamme gegen die untere Seite der schüsselförmigen Vertiefung schlägt. Unten sind in dem Umfange des Cylinders (wie bei *C* und *D*) mehrere kleine Oeffnungen eingeschnitten, um neue Luft eintreten zu lassen. Die erhitzte Luft findet ihren Abzug durch die eingesetzte Röhre *BE*; diese Röhre ist durchaus nöthig, damit nicht die Elektricität während der Erwärmung der Krystalle aus dem nachher zu erwähnenden Leitungsdrahte *GH* hinweggenommen werde. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht hat wahrscheinlich die HH. Rieſs und Rose verhindert, die Wechsel bei steigender Temperatur zu beobachten. In der Seitenwand des Cylinders ist dem Dochte der Lampe gegenüber noch eine kleine Oeffnung angebracht, um durch dieselbe die Lampe anzünden und ausblasen zu können. In der schüsselförmigen Vertiefung *AB* befinden sich reingesiebte Eisenfeile, und in diese wird der Krystall völlig eingetaucht, mit Ausnahme derjenigen Stelle, deren Elektricität eben untersucht werden soll. Gesetzt, es handle sich um die Bestimmung derjenigen Ecke eines Boracits, welche durch eine kleine Tetaëderfläche abgestumpft ist, wie in dem gleich nachher ausführlich angegebenen Versuche; dann wird der ganze Boracitwürfel, mit Ausschluſs dieser kleinen Tetraëderfläche, in die Eisenfeile eingesenkt. Die kleine allein freigebliebene Fläche wird darauf mit dem Ende *G* eines Drahtes in Berührung gebracht, dessen anderes Ende *H* in Verbindung ist mit dem Goldblättchen *I* eines Elektrometers mit trockner Säule. Das Ende *G* des Drahts kann man entweder an einem beweglichen isolirenden Arme befestigen, so daſs es sich abwechselnd der kleinen Tetraëderfläche nähern und dann wieder entfernen läſst, oder es kann (was noch unzweideutiger und besser ist, und in der letzten Zeit stets von mir geschah) ein für alle Mal mit dieser kleinen Fläche in Berührung gesetzt werden.

Sehr zweckmäſsig ist es, diese kleine Tetraëderfläche, deren Elektricität bestimmt werden soll, mit etwas Graphit zu bestreichen, um ihr eine leitende Oberfläche zu geben.

Es geschieht dieſs einfach durch Bestreichen mit der Spitze einer recht weichen Bleifeder. Die Einsetzung des Krystalles in die Eisenfeile muſs mit Vorsicht geschehen, damit die Eisenfeile nicht mit dem Graphit in Berührung komme, und die Elektricität des Poles ableite. Auf diese Weise ist es ganz unmöglich, daſs an irgend einer Stelle des Krystalls sich Elektricität anhäufen, und die Beobachtungen stören kann; denn da der Draht *GH* durch den Graphitüberzug mit der ganzen Tetraëderfläche in leitender Verbindung ist, so wird durch seine ableitende Berührung auch die Elektricität dieser Fläche hinweggenommen, während die mit dem Erdboden in Verbindung stehende Eisenfeile die Elektricität aller übrigen Theile des Krystalles ableitet.

Bei dem nachfolgenden ausführlich angegebenen Versuche befanden sich neben dem Krystall zwei Thermometer, welche bis zu 400° C. eingetheilt waren. Während ich früher Thermometer gebrauchte, an welchen kugelförmige Quecksilbergefäſse sich befanden, zog ich es dieſsmal vor, Thermometer mit angeblasenen Cylindergefäſsen anzuwenden. Diese cylindrischen Gefäſse waren nicht gänzlich in die Eisenfeile eingehüllt, sondern ragten zum Theil darüber hinaus. Beide Thermometer haben daher in den nachher folfolgenden Versuchen nicht den Zweck, die Temperatur des Krystalles genau zu bestimmen: sie sollen nur dienen, um durch ihren Gang die bestimmte Versicherung zu geben, daſs keine Aenderung in der Wärmebewegung stattgefunden hat. Es war ferner nicht möglich beide Thermometergefäſse, die übrigens nicht einmal genau gleiche Gröſse besaſsen, genau bis zu gleicher Tiefe einzusenken; daher stieg das eine Thermometer rascher als das andere, weil es dem erhitzten leisernen Boden der schüsselförmigen Vertiefung näher stand. Hierauf kommt aber, wie schon bemerkt, bei den folgenden Versuchen gar nichts an, weil dieselben allein dienen sollen, um das Vorhandenseyn der Wechsel der Elektricitäten ohne vorangegangenen Wärmewechsel aufzuzeigen.

Ich habe die Versuche noch auf eine andere Weise ab-

geändert, um unregelmäſsige Wärmebewegungen gänzlich auszuschlieſsen; ich streute nämlich über den Krystall (nachdem er wie vorhin in die Eisenfeile eingesetzt war) und die Thermometergefäſse und über die ganze Oberfläche *AB* der Eisenfeile eine Zoll dicke Lage trocknen Sandes, und die Erscheinung blieb dennoch dieselbe. Unter den verschiedensten Umständen treten die Wechsel der Elektricitäten auf gleiche Weise ein, so daſs also ein jeder Verdacht eines sie erzeugenden unregelmäſsigen Wärmeeinflusses von selbst schwindet.

Um jeden Einwand gegen diese Versuche zu entfernen habe ich dazu ein Elektrometer *HMN* angewandt, das Hr. Dr. Rieſs die Güte hatte mir nach dem Muster des seinigen anfertigen zu lassen und auf seine Brauchbarkeit vor der Zusendung zu prüfen. Mit diesem Instrumente sind die nachfolgenden Versuche angestellt. Da diese Versuche nun von meinen früheren nicht abweichen, so folgt daraus nothwendig, daſs ich auch mit meinem früher gebrauchten Elektrometer im Stande gewesen bin, richtige, von Täuschungen freie Resultate zu erlangen. Den Draht *GH* habe ich von einer Länge von wenigen Zollen bis zu mehreren Fuſsen angewendet, ohne daſs sich Aenderungen in dem Gang der Erscheinungen zeigten.

Es ist längst bekannt, daſs Boracit, wenn er nur wenig erwärmt wird, nur eine Elektricität zeigt, und beim Erkalten dann die entgegengesetzte. Wird er jedoch stärker erhitzt, so zeigt er innerhalb der Temperaturen von ungefähr 120° C. an bis zu 225° [1]), sowohl während der Erwärmung, als auch während der Erkaltung, die umgekehrten Elektricitäten als bei niedrigeren Temperaturen. Wird der Krystall nicht über 225° erhitzt, so zeigt er beim Erwär-

1) Dieſs sind Angaben aus Versuchen mit einem Thermometer, woran eine Kugel geblasen war, die dem Krystall so nahe als möglich gebracht wurde, während es bei den gleich anzuführenden Versuchen nicht die Absicht war, die Temperatur des Krystalles genau zu bestimmen, sondern mich nur durch doppelte Thermometer vor jeder Zufälligkeit in dem Wechsel der Temperatur zu sichern, weil darauf allein die nur gemachten Einwendungen sich begegnen.

men und beim Abkühlen also nur einen Wechsel, ist z. B. an einer bestimmten Ecke beim Erwärmen zuerst — und dann +, und beim unmittelbar darauf folgenden Abkühlen auch wieder zuerst —, und dann +. Wird der Krystall noch weiter erhitzt, so tritt ein zweiter Wechsel der Elektricität ein, so daſs dann die Elektricitäten in der gleich zu Anfang, S. 231, erwähnten Weise aufeinander folgen.

Ich habe nun den Krystall bei den nachfolgenden Versuchen zuerst nur so weit erhitzt, daſs er beim Erwärmen und Abkühlen nur einen Wechsel, dann aber so weit, daſs er beim Erwärmen und beim Abkühlen zwei Wechsel zeigte. Um die Versuche möglichst verschieden zu machen, habe ich den Krystall bei dem zweiten Versuche mit einer Zoll dicken Schicht Sand bestreut.

Die nachstehenden Versuche wurden von mir allein angestellt; ich habe bei denselben zuerst die Zeiten einer Uhr, dann den Stand der beiden Thermometer und dann die Art der Elektricität in der angegebenen Reihenfolge beobachtet und aufgeschrieben. Es sind also die in einer horizontalen Reihe stehenden Beobachtungen nicht völlig gleichzeitig, sondern kurz hinter einander, obwohl nicht in genau gleichen Intervallen angestellt. Nach jeder Beobachtung der Elektricität wurde die im Drahte *GH* angehäufte Elektricität durch eine dem Silberdrahte *GH* genäherte Spiritusflamme vollständig entzogen, obwohl auch diese Vorsicht von keinem wesentlichen Einflusse bei diesen Versuchen ist (vielmehr ist es interessanter das Instrument ganz unberührt zu lassen, und fortwährend zu beobachten, wie die Elektricität bei steigender Temperatur eine Zeit lang mit steigt, dann schwächer wird, dann auf Null kommt und endlich sich umkehrt).

Der Boracit.

Eine kleine Tetraëderfläche eines Boracitwürfels (die Bd. 50, S. 494, mit *r* bezeichnete) wurde mit Graphit bestrichen, in die Eisenfeile eingesetzt, mit dem Drahte *GH* in Verbindung gebracht, erwärmt, um mich von der Brauch-

barkeit der Einrichtung zu überzeugen, und gleich nach der Abkühlung von Neuem erhitzt. Nach der Abkühlung von dieser zweiten Erwärmung wurde Sand aufgestreut und zum dritten Male erhitzt.

Zeit.	Thermometer I. ° C.	Thermometer II. ° C.	Elektricität.	Zeit.	Thermometer I. ° C.	Thermometer II. ° C.	Elektricität.
0′ 0″	34	35½	+	30′ 45″	178	186	—
1 0	33	34¼	+	31 20	170	178	—
1 45	32	33¼	+	32 0	162	169	—
2 55	32	34	0 [1]	32 45	152	158	—
3 40	40	46	0	33 45	144	149	—
4 30	53	64	—	34 30	135	141	—
5 25	74	86	—	35 20	126	130	—
6 15	90	105	—	36 15	119	123	—
7 5	107	123	—	37 5	112	116	—
7 45	122	140	—	38 0	105	109	?
8 30	134	152	—	39 0	99	102	0
9 15	150	166	—	39 55	92	95	+
10 0	160	178	—	40 55	86	89	+
10 50	173	188	—	41 45	82	85	+
11 30	182	200	—	42 25	79	81½	+
12 20	195	212	—	43 10	75	78	+
13 10	204	219	0	44 0	71	73½	+
13 55	214	230	+	45 0	67	69½	+
14 50	224	241	+	46 0	63½	65½	+
15 40	230	250	+	47 0	60	62½	+
16 25	239	257	+	48 0	57	59	+
17 10	245	262	+	49 0	54	56	+
17 55	248	265	+	50 0	51	53	+ [3]
18 45	250	268	+	51 0	36	...	
19 40	252	271	+	58 0	38	38¼	+
20 30	254	273	+	60 0	36	36½	+
21 20	255	275	+	61 0	35	36	+ [4]
22 20	255½	276	+	61 50	41	47	0
23 20	256	277½	+	62 45	53	64	—
24 10	256	279	+ [2]	63 20	66	80	—
24 45	256	279	+	64 5	79	96	—
25 40	250	268	+	64 55	95	114	—
26 25	238	253	0	65 45	110	130	—
27 25	224	238	—	66 30	124	144	—
28 10	213	226	—	67 20	138	157	—
29 45	205	216	—	68 15	151	171	—
29 30	195	204	—	69 0	165	185	—
30 5	187	198	—	69 55	179	200	—

1) Lampe wurde angezündet.
2) Lampe wurde ausgelöscht.
3) Ein Zoll dicke Sandschicht aufgeschüttet.
4) Lampe angezündet.

Zeit.	Thermometer I. ° C.	Thermometer II. ° C.	Elektricität.	Zeit.	Thermometer I. ° C.	Thermometer II. ° C.	Elektricität.
70' 55"	192	213	—	2' 10"	268	280	0
71 55	204	224	0	3 0	258	266	0
72 55	217	237	+	3 45	247	254	0
73 55	230	249	+	4 40	235	240	+ 3)
74 55	237	256	+	5 40	226	230	+
75 50	243	263	+	6 30	217	220	—
76 45	250	268	+	7 30	205	206	—
77 45	254	272	+	8 30	197	199	—
78 45	258	276	+	9 20	188	190	—
79 45	262	287	+	10 5	181	183	—
80 45	266	284	+	10 45	173	174	—
81 45	269	288	+	11 45	165	167	—
82 45	272	291	+	12 45	158	159	—
83 45	275	294	+	13 45	150	151	—
84 45	278	298	+	14 45	144	145	—
85 45	281	301	+	15 45	136	136½	—
86 45	283½	304	—	16 45	130	130½	—
87 45	285	306	—	18 0	122	122½	—
88 45	287	308	—	19 0	117	117½	—
89 45	289	311	—	20 0	112	112¼	—
90 45	291	312	—	21 0	107	107¼	—
91 45	292½	315	—	22 0	102	102¼	0
92 45	294	316½	—	23 0	98	98	?
93 45	295	317½	—	24 0	93	93	?
94 45	296½	318	—	25 0	89	89	+
95 45	298½	319	—	26 0	85	85	+
96 45	300	329 1)	—	27 0	82	82	+
97 45	301	329	—	28 0	78	78	+
98 45	302	332	—	32 0	65½	65¾	+
99 45	299	219	— 2)	42 0	48	48	+
100 30	289	307	—	etc.	etc.	etc.	etc.
1 15	279	292	—				

Der Titanit.

Der zu den nachfolgenden Versuchen angewandte Titanitkrystall war der Zwillingskrystall, welcher schon im 50. Band dieser Annalen, S. 246, beschrieben ist. Es bedeute die Fig. 8, Taf. II, den Hauptschnitt durch die Hauptaxe und die Klinodiagonale, so daſs *P* und *P'* die Durchschnitte durch die beiden mit der Basis parallelen Flächen,

1) Das Quecksilber stieg im zweiten Thermometer ruckweise von 319° bis 329°.

2) Lampe ausgelöscht.

3) Diese positive Elektricität trat sehr stark auf.

also $P = oP$; Y und Y' sind dann die Durchschnitte mit den Flächen von $P\infty$, und X und $X'M$ Durchschnitte mit den Flächen $\frac{5}{9}P\infty$. Fast in der Mitte der Fläche X saſs ein kleiner Krystall a. Die Lage der einzelnen elektrischen Pole am Titanitkrystall werde ich in einer späteren Abhandlung genauer angeben; für jetzt liegt es mir nur daran, den bestimmten Nachweis zu geben, daſs auch bei dem Titanit ein Wechsel der Pole eintritt.

In der nachstehend ausführlich mitgetheilten Versuchsreihe wurde eine kleine Stelle auf der Mitte der Kante von P' und X, 6^{mm} lang und $1^{mm},5$ breit, mit Graphit bestrichen, der Krystall, mit Ausnahme dieser kleinen Stelle, in Eisenfeile eingesetzt, und die mit dem Graphit bestrichene Stelle mit dem Leitungsdrahte GH in Berührung gebracht. Der Krystall wurde erst bis 110° erhitzt, und dann gleich nach diesem Abkühlen die folgende Versuchsreihe gerade auf dieselbe Weise, wie die weiter vorn mitgetheilte, angestellt.

Zeit.	Thermometer I. ° C.	Thermometer II. ° C.	Elektricität.	Zeit.	Thermometer I. ° C.	Thermometer II. ° C.	Elektricität.
0'	29	30	0 [1]	24'	202	201	0
1	34	39	+	25	195	193	+
2	46	54	+	26	182	180	+
3	69	74	+	27	167	164	+
4	75	94	+	28	154	152	+
5	91	114	+	29	142	139	+
6	110	135	+	30	130	127	+
7	125	150	+	31	120	117	+
8	141	165	—	32	110	107	+
9	155	178	—	33	100	97	+
10	168	188	—	34	92	90	+
11	175	194	—	35	86	84	+
12	180	200	—	36	79	77½	+
13	186	206	—	37	73	71½	+
14	190	209	?	38	67	66	+
15	195	214	?	39	62	61	0
16	200	216	0	40	57	56	0
17	203	217	0	41	53	52	—
19	208	217	?	42	50	49	—
21	209	216	0 [2]	43	46	45½	—
23	208	209	0	45	42	41	—
				etc.	etc.	etc.	etc.

1) Lampe wurde angezündet

2) Lampe wurde ausgelöscht.

VIII. *Eine magnetische Beobachtung.*

Ich besitze unter verschiedenen magnetischen Vorrichtungen einige Rollen Draht auf Messinghülsen von 4 Zoll Par. Länge und 8 Lin. Par. Durchmesser innerer Oeffnung. Jede Rolle enthält 3 Pfund Kupferdraht von einer Par. Lin. Dicke, und es gehören dazu zwei Eisenkerne von $4\frac{1}{2}$ Zoll Länge, ein hohler, der willig in die Hülse geht, und ein solider von 4 Par. Lin. Dicke, der sich wiederum willig in die Durchbohrung des hohlen schieben läſst.

Wenn man diese Kerne in die Hülse einer der zuvor horizontal gelegten Rollen steckt, so daſs die Mitte des hohlen mit der Mitte der Rolle zusammenfällt, der innere solide aber an einem Ende ein wenig, etwa eine Linie, aus dem hohlen hervorragt, und man verbindet nun die Rolle mit einer kleinen Batterie, etwa von zwei Grove'schen Bechern, so wird im Moment des Schlieſsens der solide Eisenkern bis etwa zur Hälfte gewaltsam herausgestoſsen.

Ich glaube die Erscheinung ist nicht ganz ohne Interesse. Sie zeigt nämlich, daſs in der magnetisirenden Einwirkung auf den innern soliden Eisenkern die Drahtrolle die Oberhand hat über den hohlen Eisenkern, indem beide Kerne in gleichem Sinne magnetisirt worden sind; daſs aber in der Wirkung auf den bereits erregten Magnetismus des soliden Eisenkerns die Rolle dem hohlen Kern nachsteht, denn ohne diesen letzteren würde der solide Kern nicht herausfahren, sondern sich genau in die Mitte der Rolle schieben.

Poggendorff.

IX. *Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff in der Grove'schen Gassäule spielt;* *von C. F. Schoenbein.*

Schon geraume Zeit, bevor Hr. Grove seine interessante Gassäule construirte, hatte ich die Thatsache ermittelt, daſs Platin in einer Wasserstoffatmosphäre sich schnell positiv polarisirt und das so beumstandete Metall, mit gewöhnlichem Platin Volta'sch combinirt, eine wirksame Kette bildet, während gewöhnliches Sauerstoffgas auf das Platin keinen merklichen, d. h. nicht den entgegengesetzten Volta'schen Einfluſs ausübt. Ich schrieb daher dem am Platin haftenden Wasserstoff ein elektromotorisches Vermögen zu, ähnlich dem, welches Zink, Eisen u. s. w. gegenüber dem Platin besitzt, und hielt den gewöhnlichen Sauerstoff für einen Volta'sch indifferenten Körper. Da auch Gold, Silber, Kupfer u. s. w., wenn diese Metalle bei der Elektrolyse des Wassers als negative Elektroden dienen, sich positiv polarisiren, von freiem Wasserstoffgas aber nicht zu einem merklichen Grade in diesen Zustand versetzt werden, so vermuthete ich, daſs die Ursache dieser positiven Polarität ein Wasserstoffsuboxyd seyn möchte, welches sich bei der Wasserelektrolyse an jenen Elektroden auf eine secundäre Weise bilde, wie ich andererseits angenommen, daſs die negative Polarisation, welche an den positiven Elektroden unter den eben erwähnten Umständen auftritt, von einem Wasserstoffsuperoxyd (dem Ozon) herrühre, das sich ebenfalls in Folge der Wasserelektrolyse an den positiven Elektroden erzeugt. Der erwähnten Thatsachen halber sprach ich zu seiner Zeit die Vermuthung aus, es möchte vielleicht unter dem Einfluſs des Platins aus Wasserstoffgas und Wasser ein Wasserstoffsuboxyd entstehen, und dieses eigentlich die Ursache der positiven Polarität seyn, welche das genannte Metall in einer Wasserstoffatmosphäre erlangt; der isolirte Wasserstoff also eben so wenig eine positiv elektromotorische

Kraft besitze, als der isolirte Sauerstoff die entgegengesetzte.

Die Abhandlung des sinnreichen englischen Physikers über die Volta'sche Gasbatterie, welche in dem letzten Ergänzungshefte dieser Annalen abgedruckt ist, giebt mir Veranlassung, noch einmal auf die Frage: welche Rolle der Sauerstoff in der besagten Gassäule spiele, zurückzukommen. Wenn ich anders die Ansicht Hrn. Grove's richtig verstanden habe, so geht dieselbe dahin, dafs zur Stromerzeugung freier Sauerstoff an dem einen Ende einer stetigen Reihe von Wassertheilchen eben so nothwendig sey, als es freier Wasserstoff am andern Ende dieser Reihe ist, und dafs zwischen beiden Elementen zwar ein elektromotorischer Gegensatz bestehe, der Wasserstoff aber nicht mehr elektropositiv, als der Sauerstoff elektronegativ sey. Einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme findet Hr. Grove in der Thatsache, dafs eine mit blofsem Wasserstoff construirte Gassäule nach einiger Zeit keinen Strom mehr liefert, falls nämlich der Zutritt von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zu der Flüssigkeit der Säule vollständig unterbrochen wird. Das Aufhören des Stromes tritt nach Hrn. Grove dann ein, wann die die negativen Platinelektroden der Gassäule umgebende Flüssigkeit an freiem Sauerstoff gänzlich erschöpft ist. Diese Thatsache beweist meines Bedünkens nicht, was sie beweisen soll, und hat meine ursprüngliche Ansicht über die Volta'sche Bedeutung des Sauerstoffs in der Grove'schen Gassäule nicht im Mindesten verändert. Die Gründe, welche mich bestimmen, auf derselben zu beharren und immer noch anzunehmen, dafs der Wasserstoff in der erwähnten Vorrichtung mit Bezug auf die in ihr stattfindende Stromerzeugung eine primitive, der Sauerstoff dagegen nur eine secundäre, d. h. depolarisirende Rolle spiele, sind Folgende:

1) Wasser, aus welchem der darin gelöste atmosphärische Sauerstoff mit gröfster Sorgfalt entfernt worden, z. B. durch Auskochen oder Behandlung mit Schwefelwasserstoff u. s. w., liefert immer noch einen Strom, wenn sich an dem

einen Ende einer stetigen Reihe von Molecülen dieser Flüssigkeit freier Wasserstoff und Platin befindet, und die Kette durch dieses Metall geschlossen wird. Allerdings hört dieser Strom bei völligem Luftabschluſs nach einiger Zeit auf, was aber nach meinem Dafürhalten seinen Grund einzig und allein in der positiven Polarisation der negativen Elektroden der Gassäule hat, welche Polarisation bald so bedeutend wird, daſs dieselbe der an den positiven Elektroden wirksamen elektromotorischen Kraft des Wasserstoffs das Gleichgewicht zu halten im Stande ist. Daſs unter den angegebenen Umständen die negativen Elektroden wirklich positiv polarisirt werden, zeigt der unmittelbare Versuch. Irgend eine Substanz oder Mittel, wodurch diese Polarisation aufgehoben, d. h. der an den negativen Elektroden haftende Wasserstoff (oder Wasserstoffsuboxyd) weggeschaft wird, verursacht auch wieder die ursprüngliche Strömung. Wir wissen nun, daſs Platin von reiner Oberfläche mit Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung gesetzt, diese Gase selbst bei gewöhnlicher Temperatur zum Verschwinden bringt, indem es Wasserbildung verursacht. Der gleiche Vorgang findet in der Grove'schen Gassäule statt, in den Röhren nämlich, welche den Sauerstoff enthalten. Befände sich in diesen Röhren anstatt des Platins ein anderes Metall, das die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff nicht zu bewerkstelligen vermöchte, so würde der dort befindliche Sauerstoff völlig nutzlos seyn, d. h. zur Stromverstärkung nichts beitragen.

Würde der Wasserstoff, welcher an den negativen Elektroden der Gassäule auf elektrolytischem Wege ausgeschieden wird, an derselben vollständig haftend bleiben, so könnte allerdings aus leicht einsehbaren Gründen der Strom dieser Säule nur von unendlich kurzer Dauer seyn, in der Wirklichkeit also gar kein Strom stattfinden; allein die Flüssigkeit, welche die genannten Elektroden umgiebt, nimmt sofort einen Theil des an ihnen ausgeschiedenen Wasserstoffs auf, wie dieſs meine Versuche über die sogenannte Polarisation des Wassers u. s. w. gezeigt haben. (Läſst man näm-

16 *

lich durch reines, oder besser, durch gesäuertes Wasser einen noch so schwachen Strom gehen, so wird diese Flüssigkeit polarisirt werden, d. h. eine Kette bilden, die beim Schlieſsen mit Platin einen secundären Strom erzeugt, dessen Richtung entgegengesetzt ist derjenigen, in welcher der primitive Strom durch die Flüssigkeit gegangen. Aus dieser Thatsache habe ich den Schluſs gezogen, daſs *die Flüssigkeit* des Schenkels, welcher mit dem negativen Pole in Verbindung gestanden, Wasserstoff enthalte, herrührend von der durch den primitiven Strom verursachten Wasserelektrolyse; denn ganz dieselbe Stromerscheinung tritt ein, wenn wasserstoffhaltiges Wasser mit gewöhnlichem Volta'sch zur Kette combinirt, und diese durch Platin geschlossen wird.) Da aber der mit den negativen Platinelektroden auſser Berührung getretene Wasserstoff nicht mehr elektromotorisch wirken kann, so sieht man leicht ein, daſs unter solchen Umständen auch die positive Polarisation der negativen Elektroden der elektromotorischen Kraft an den positiven Platinelektroden (in den Wasserstoffröhren der Grove'schen Gassäule) nicht das Gleichgewicht zu halten vermag. Es begreift sich aber auch unschwer, daſs bei geschlossener Säule die negativen Elektroden endlich mit so viel Wasserstoff umgeben werden müſsten, daſs die hierdurch veranlaſste positive Polarisation den primitiven Strom aufhebt.

2) Als Gegenstück zu einer mit bloſsem Wasserstoff construirten Gaskette oder Gassäule kann die Ozonkette angesehen werden; denn setzt man ozonhaltige Luft oder ozonisirten Sauerstoff an das eine Ende einer stetigen Reihe von Wassertheilchen, und schlieſst man diese Reihe zum Volta'schen Kreis, so entsteht ein Strom, der sich vom Wasser aus gegen das Ozon bewegt, während in der Wasserstoffkette der Strom vom Wasserstoff gegen das Wasser geht; es verhält sich somit das Ozon elektro-negativ, der Wasserstoff positiv. Der durch die Ozonkette erzeugte Strom ist anfänglich ebenfalls ziemlich stark, verliert aber bald an Energie, indem sich die positive Elektrode der

Kette negativ polarisirt. Dadurch, daſs man diese Polarisation (in unserer Kette von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd herrürend) mit Hülfe leicht oxydirbarer Materien oder sonstiger Mittel (z. B. durch Herausnahme der positiven Elektrode und Erhitzung derselben) vermindert oder gänzlich aufhebt, wird auch der primitive Strom der Kette theilweise oder völlig wieder zum Kreisen gebracht.

Sey nun das Ozon, nach Berzelius's Meinung bloſser Sauerstoff von einer gewissen allotropischen Modification, oder, nach meiner Ansicht, ein Wasserstoffsuperoxyd: jedenfalls beruht dessen elektromotorisches Vermögen auf dem in ihm (dem Ozon) enthaltenen Sauerstoff, und ist dieses Vermögen von der Art, daſs es einen Strom hervorruft, ohne daſs an dem Ende der stetigen Reihe von Wassertheilchen, das demjenigen entgegengesetzt ist, an dem das Ozon sich befindet, freier Wasserstoff vorhanden zu seyn braucht.

Diese Thatsache scheint mir ganz entschieden gegen die Grove'sche Ansicht zu sprechen, gemäſs welcher beide Bestandtheile des Wassers im freien Zustande zur Stromerzeugung erforderlich sind. Denn wenn der englische Physiker die elektromotorische Ueberlegenheit des Wasserstoffs über den Sauerstoff nur als scheinbar bezeichnet und den Grund derselben in dem zufälligen Umstande findet, daſs atmosphärischer Sauerstoff überall, namentlich auch im Wasser, vorhanden und schwer aus demselben gänzlich zu vertreiben sey, so kann Hr. Grove in Bezug auf die Ozonkette keine solche Argumentation anwenden, da sicher ist, daſs weder in der atmosphärischen Luft, noch im Wasser freier Wasserstoff sich vorfindet. Wäre Hrn. Grove's Ansicht gegründet, so sollte das Ozon, mit Wasser Volta'sch combinirt, keine wirksame Kette bilden. Es verdient hier noch bemerkt zu werden, daſs eine solche Ozonkette auch durch andere Metalle, als Platin, z. B. durch Gold, Silber u. s. w., geschlossen werden kann, ohne deshalb aufzuhören wirksam zu seyn.

3) Der letzt besprochenen Kette ganz analog sind die

mit einem metallischen Superoxyd und Wasser construirten Volta'schen Vorrichtungen. Wird an das eine Ende einer stetigen Reihe von Wassertheilchen das Superoxyd des Mangans, Bleis u. s. w. gesetzt, und das Ganze durch Platin zum Volta'schen Kreise geschlossen, so tritt ein merklich starker Strom auf, der ebenfalls vom Wasser aus gegen das Superoxyd sich bewegt, ohne daſs freier Wasserstoff an das andere Ende der Reihe der Wassertheilchen gesetzt zu werden braucht. Natürlich hört auch dieser Strom in Folge der negativen Polarität, welche die positive Elektrode annimmt, nach einiger Zeit auf. Die erwähnte Stromerscheinung hat ihre nächste Ursache in dem zweiten Sauerstoffatom des Superoxyds, welches Atom in dem Zustande sich befindet, den ich mit dem Worte »oxylisirt« bezeichne. Es hat, mit andern Worten, dieses Sauerstoffatom eine Beschaffenheit ganz ähnlich oder vielmehr gleich derjenigen des Sauerstoffs eines Wassertheilchens, welches eben in der Elektrolyse begriffen ist. Es besitzt nämlich in beiden Fällen dieser Sauerstoff das Vermögen, mit dem Wasserstoff eines ihm benachbarten Wassertheilchens sich zu verbinden und den von dem letzteren getrennten Sauerstoff in den oxylisirten Zustand zu versetzen, falls nämlich die Theile einer solchen Vorrichtung eine in sich selbst zurückkehrende Linie oder eine geschlossene Kette bilden. Wie auf einem Wechsel von Oxylisation und Desoxylisation des Sauerstoffs und Wassers die Elektrolyse des letzteren beruht, und welche Bedeutung der oxylisirte Sauerstoff, also auch die Superoxyde in Volta'scher Beziehung haben, darüber werde ich später meine Ansichten auseinanderzusetzen mir erlauben.

Stellt man Chlor an das eine Ende einer stetigen Reihe von Chlorwasserstofftheilchen und schlieſst man diese Reihe durch Platin zur Kette, so entsteht ein Strom, der vom Chlorwasserstoff aus gegen das Chlor sich bewegt, und wird gleichzeitig die positive Platinelektrode in Folge des an ihr auf elektrolytischem Wege ausgeschiedenen Chlors negativ polarisirt; weshalb auch nach einiger Zeit der Strom

aufhört. Wird Wasserstoff an das eine Ende einer stetigen Reihe von Chlorwasserstofftheilchen gebracht und diese Reihe durch Platin zum Volta'schen Kreise geschlossen, so tritt ebenfalls ein Strom auf, der vom Wasserstoff gegen den Chlorwasserstoff sich bewegt. Aus dieser Thatsache erhellt, daſs wie eine stetige Reihe von Wassertheilchen einen Strom erzeugt dadurch, daſs an das eine Ende dieser Reihe nur Wasserstoff oder aber nur oxylisirter Sauerstoff gestellt und dieselbe durch Platin zur Kette geschlossen wird, so auch eine stetige Reihe von Chlorwasserstoffmolecüle sich verhält, falls man an ein Ende derselben entweder nur Wasserstoff oder nur Chlor bringt. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man ein flüchtiges elektrolytisches Metallchlorid anstatt der Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Brom und Bromwasserstoff oder elektrolytische Bromide, Jod und Jodwasserstoff oder elektrolytische Jodide befinden sich im gleichen Falle. Kann aber Chlor allein mit Chlorwasserstoff oder z. B. mit Zinnchlorür, oder Wasserstoff und Zinn allein mit Chlorwasserstoff oder Zinnchlorür wirksame Ketten bilden, so darf man sich wohl nicht verwundern, wenn unter gegebenen Umständen der (oxylisirte) Sauerstoff allein mit Wasser, oder der Wasserstoff allein (bei Anwesenheit von Platin) sich in gleicher Weise verhalten.

Nach meinem Dafürhalten sind die sogenannten einfachen Salzbildner die Superoxyde noch nicht isolirter Radicale, und enthalten, wie die bekannten Superoxyde, oxylisirten Sauerstoff, der jenen wie diesen ihr ausgezeichnetes elektromotorisches Vermögen ertheilt. Deshalb stelle ich auch die Chlor-, Brom- und Jodketten zusammen mit denen des Ozons und der metallischen Superoxyde. Sey dem aber wie ihm wolle, die Thatsache, daſs diese Ketten wirksam sind bei Anwendung eines Elektrolyten, dessen Kation Wasserstoff ist, ohne daſs hiezu freier Wasserstoff erforderlich ist, scheint mir jedenfalls so sehr zu Gunsten der von Hrn. Grove bestrittenen Ansicht über die vom

Sauerstoff in der Gassäule gespielten Rolle zu sprechen, daſs es mir unmöglich ist, dieselbe aufzugeben. Auch bin ich überzeugt, der ausgezeichnete englische Physiker werde der erste seyn, welcher die von mir vorgebrachten Gründe mit der an ihm sowohl bekannten Unpartheilichkeit würdigen werde.

Basel im Januar 1848.

X. *Ueber die Reflexion des Lichts an durchsichtigen Substanzen; von Hrn. Jamin.*

Aus Versuchen, die später wohl noch ausführlich veröffentlicht werden, schlieſst der Verfasser:

1) daſs es keine das Licht vollständig polarisirende Substanz gebe;

2) daſs ein geradlinig polarisirter Strahl sich durch Reflexion immer in einen elliptisch polarisirten verwandele;

3) daſs die Phasendifferenz von π zu 2π übergehe, wenn die Incidenz von 0° auf 90° wächst.

4) Daſs die Polarisation der Vollständigkeit desto näher komme und die Fresnel'schen Gesetze desto richtiger werden, jemehr der Refractionsindex der Substanz abnimmt.

Folgenden Versuch hält er für den entscheidenden. Einen polarisirten Sonnenstrahl lasse man an irgend einer Substanz reflectiren und fange das Licht mit einem Quarzcompensator *(compensateur de quartz à franges parallèles)* auf. Geschieht die Reflexion ohne Phasenveränderungen, so dürfen seine Fransen nicht verschoben seyn. Sind sie dagegen nach einer oder der andern Seite verschoben, so folgt, daſs die polarisirten Strahlen in den Hauptazimuten eine Phasendifferenz erlitten haben, welche die Verschiebung der Fransen kennen lehrt. Der Versuch zeigt, daſs diese Verschiebung bei allen starren Substanzen immer in der Nähe des Polarisationswinkels stattfindet, wasfür ein Brechvermögen sie auch besitzen mögen. (*Compt. rend., T. XXVI, p.* 383.)

Digitized by Google

XI. *Ueber die Polythionsäuren;* *von Friedrich Keſsler.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation *de acidis polythionicis. Berol.* 1848. — Vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Durch den allgemeinen Namen »Polythionsäuren« lassen sich die drei Säuren zusammenfassen, welche nach der von Berzelius vorgeschlagenen und jetzt allgemein angenommenen Bezeichnungsweise: Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure genannt werden. Daſs auſser diesen und den schon seit längerer Zeit bekannten vier Säuren des Schwefels bis jetzt keine anderen Oxydationsstufen dieses Körpers dargestellt worden, kann man als entschieden annehmen, seitdem Fordos u. Gélis kürzlich gezeigt haben [1]), daſs der Chlorschwefel bei seiner Zerlegung mit Wasser — mit oder ohne Hinzukommen von schweflichter Säure — keine Säuren hervorbringt, welche die von Plessy angegebene Zusammensetzung: S^5O^7 und S^6O^7 besitzen, sondern daſs auf diesem Wege nur die drei schon bekannten Polythionsäuren entstehen. Da bei der Bereitung dieser Säuren meistens dieselben Stoffe angewendet werden, da sie in ihren Reactionen sich nur wenig unterscheiden, und endlich die, welche mehr Schwefel enthalten, durch Ausscheidung eines Theils desselben sich leicht in die von geringerem Schwefelgehalt überführen lassen, so scheint es mir für eine übersichtliche Darstellung ihrer Eigenschaften am zweckmäſsigsten zu seyn, wenn ich in dem Folgenden zuerst ihre Bereitungsweise, dann ihr Verhalten zu Reagentien, endlich die Mittel, ihre Zusammensetzung zu bestimmen gemeinschaftlich abhandle. Die hier mitgetheilten Versuche gestattete mir Hr. Geheime Rath Mitscherlich in seinem Laboratorium anzustellen, wofür ich mich ihm zu gröſstem Danke verpflichtet fühle.

1) *Annales de chimie et de physique. Troisième série XXII, p.* 60 bis 84.

I. Darstellung der Trithionsäure und ihrer Salze.

Diese Säure, so wie ihre Salze bieten wegen ihrer ungemein leichten Zersetzbarkeit ein für die Untersuchung sehr unfruchtbares Feld dar.

Trithionsäure erhält man in wäſsriger Lösung, wenn man die Lösung des trithionsauren Kalis mit Kieselflufssäure zerlegt. Es gelang mir auch bei Eiskälte nicht, diese Säure zu concentriren, ohne daſs Schwefelsäure und schweflichte Säure dabei frei wurden.

Trithionsaures Kali läſst sich leicht darstellen, entweder indem man, nach Plessy, schweflichte Säure in die Lösung von dithionichtsaurem Kali leitet, oder, nach Langlois, in die des Schwefelkaliums, wo zuerst dithionichtsaures Kali, dann aus diesem das trithionsaure Kali gebildet wird.

Trithionsaures Natron darzustellen gelang keinem dieser beiden Chemiker, als sie die entsprechenden Natronsalze anwendeten. Ich versuchte es, indem ich aequivalente Theile trithionsaures Kali und saures weinsaures Natron in den geringsten Mengen warmen Wassers auflöste und die vermischten Auflösungen schnell bis 0° abkühlte. Die vom ausgeschiedenen Weinstein abgegossene Lösung wurde bei niedriger Temperatur im Vacuum eingedampft. Nachdem die Flüssigkeit etwa bis zur Hälfte ihres Volumens concentrirt und eine geringe Menge von Neuem ausgeschiedenen Weinsteins entfernt war, fing sie an schweflichte Säure zu verlieren, und ohne daſs Schwefel ausgeschieden wurde, krystallisirte zuerst schwefelsaures Natron, zuletzt dithionichtsaures Natron, ohne daſs etwas anderes dabei erhalten wurde. Die Zersetzung des Salzes muſs auf folgende Weise vor sich gegangen seyn:

$$3\dot{Na}S^3O^5 = 4\ddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 2\dot{Na}\ddot{S}.$$

Trithionsaure Baryterde erhält man, wenn man die Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt und die Lösung mit einem groſsen Ueberschuſs von wasserfreien Alkohol vermischt. Das Salz wird in glänzenden Blättchen niedergeschlagen

und würde sich wohl schwierig in gröſseren Krystallen erhalten lassen, da sich seine Lösung unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt sehr schnell zerlegt. Von dem zwischen Flieſspapier getrockneten Salze gaben:

I. 0,9219 Grm. beim Glühen 0,5862 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4329 Grm. erst mit rauchender Salpetersäure, dann mit einer Auflösung von chlorsauren Kali in verdünnter Salpetersäure so lange erwärmt, bis aller Schwefel gelöst war, dann mit Chlorbarium im Ueberschuſs versetzt 0,8226 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.		Atom.	Berechnet.
	I.	II.		
$\dot{Ba}$	47,87		1	41,96
S		26,22	3	26,28
O			5	21,90
$\dot{H}$			2	9,86
				100,00.

In Berzelius Lehrbuch, fünfte Auflage, III, S. 122 und 404, ist angegeben, man könne, nach Baumann [1]), trithionsaure Salze darstellen, wenn man dithionsaure Salze mit Schwefel digerire. Von den Versuchen, aus welchen Baumann diesen Schluſs gezogen hat, will ich nur den folgenden anführen: Baumann suspendirt Mangansuperoxyd in einer Auflösung von Schwefelalkali (Fünffach-Schwefelkalium?) und leitet dann durch das Ganze schweflichte Säure, wobei die Bildung des trithionsauren Salzes schnell von Statten geht. Baumann stellt sich diesen Proceſs so vor, daſs die schweflichte Säure erst das Mangansuperoxyd in dithionsaures Manganoxydul verwandle, dieses mit dem vorhandenen mehrfach Schwefelkalium in Schwefelmangan, dithionsaures Kali und Schwefel zerlegt werde, welche beiden letzten Körper nun im Entstehungsmomente sich zu trithionsaurem Kali vereinigten. Nun hat aber

1) Archiv für Pharmacie, Bd. 30, S. 286.

Langlois gezeigt [1]), daſs aus Schwefelkalium und schweflichter Säure allein auch trithionsaures Kali entstehe, es hat also vermuthlich bei Baumann's Versuch das Mangansuperoxyd eine sehr indifferente Rolle gespielt und eine Zwischenbildung von dithionsaurem Kali nicht stattgefunden. Bei der Digestion dithionsaurer Salze mit Schwefel hat Baumann keineswegs Auflösungen der reinen Salze angewandt, sondern Flüssigkeiten, wie er sie aus der Zersetzung des frisch bereiteten dithionsauren Manganoxyduls mit überschüssigem kohlensauren und ätzenden Alkalien erhalten hatte. Daſs durch die Einwirkung dieses Alkalis auf den Schwefel vielfache Täuschungen vorfallen muſsten, liegt auf der Hand. Auch ist der einzige Beweis, welchen er für die Bildung von trithionsauren Salzen anführt, eine vorübergehend gelbe Färbung der Flüssigkeit, die er bisweilen beobachtete — es ist weder irgend eine Reaction der Trithionsäure namentlich angeführt, noch sind die speciellen Resultate einer davon angeblich gemachten Analyse angegeben.

Um jenen Täuschungen weniger ausgesetzt zu seyn, habe ich die Auflösungen reiner, vorher krystallisirter dithionsaurer Salze von Kali, Natron und Baryt mit feinzertheiltem (aus Schwefelmilch erhaltenen) Schwefel bei verschiedenen Temperaturen zwischen +30° und +100°, und bei verschiedenen Concentrationen lange Zeit hindurch digerirt, aber dabei niemals die geringsten Spuren weder von Trithionsäure durch die sonst so empfindlichen Reagentien: salpetersaures Silberoxyd und Cyanquecksilber, noch auch von einem ihrer Zersetzungsproducte: schweflichter Säure oder Schwefelsäure entdecken können; ich gewann vielmehr, nachdem ich den angewandten Schwefel abfiltrirt hatte, wieder die unveränderten dithionsauren Salze durch Krystallisation. Daſs aber ein Ueberschuſs von Alkali zur Bildung trithionsaurer Salze nichts beitragen könne, geht schon daraus hervor, daſs dieselben beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali sogleich in dithionichtsaure und schwefelsaure Salze zerfallen.

1) *Comptes rendus, XX, p.* 503.

II. Darstellung der Tetrathionsäure und ihrer Salze.

Tetrathionsäure ist zuerst von Fordos u. Gélis aus dem Barytsalze dargestellt worden, dieses, indem dithionichtsaure Baryterde mit Jod behandelt und das gebildete Jodbarium mit Alkohol ausgezogen wurde. Man erhält jedoch auf diesem Wege eine dem angewandten Material keineswegs entsprechende Ausbeute. Denn, nachdem das Jodbarium durch Alkohol ausgezogen ist, wozu ziemlich lange Zeit nothwendig ist, löst sich die zurückbleibende Masse nur mit Hinterlassung bedeutender Mengen von Schwefel und schwefelsaurem Baryt in Wasser auf, und in der Lösung ist dann, wie Plessy zuerst zeigte, auch noch trithionsaurer Baryt enthalten. Plessy bewies [1]), daſs diese Zersetzung hervorgehe aus der Tendenz der Tetrathionsäure sich bei Gegenwart stärkerer Basen namentlich im Entstehungsmomente sehr leicht in trithionsaure Salze und Schwefel zu zerlegen, und daſs die Tetrathionsäure im isolirten Zustande ungleich beständiger sey — ein Verhalten das dem der dithionichten Säure gerade entgegengesetzt ist.

Diese Beständigkeit behält die Säure auch bei, wenn sie mit schwächeren Basen vereinigt ist, und sie läſst sich deshalb mit viel gröſserer Sicherheit aus dem tetrathionsaurem Bleioxyd darstellen, dessen Bereitung aus dem dithionichtsauren Bleioxyd Fordos u. Gélis bei ihrer ersten Arbeit freilich auch erwähnen, aber nicht weiter benutzt zu haben scheinen.

Dithionichtsaures Bleioxyd läſst sich nicht gut aus salpetersaurem Bleioxyd und unterschweflichtsaurem Natron bereiten, da es mit groſser Hartnäckigkeit einen Theil des ersten Salzes zurückhält. Man erhält es jedoch rein, wenn man *zwei* Theile unterschweflichtsaures Natron in viel warmem Wasser auflöst und diese Lösung in eine gleichfalls verdünnte und warme Lösung von *drei* Theilen essigsaurem Bleioxyd unter beständigem Umrühren einflieſsen läſst. Den mit viel warmem Wasser ausgewaschenen Niederschlag

1) *Annales de chimie et de physique. Troisième série* **XX**, *p.* 162 bis 175.

vermischt man noch feucht mit *einem* Theile Jod und rührt die zuerst breiartige Masse häufig um. Nach einigen Tagen ist alles in Jodblei und eine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt, die vollkommen frei von trithionsaurem Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wird mit Schwefelsäure ausgefällt, und die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure mit etwas kohlensaurem Baryt wieder entfernt. Die nun vollkommen reine Säure läſst sich im Wasserbade bis zu einem ziemlich geringen Volumen concentriren.

Man darf anstatt der Schwefelsäure nicht Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleioxyds anwenden, da das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflichte Säure entwickelt, und man daher dann die Tetrathionsäure mit Pentathionsäure verunreinigt, oder vielleicht letztere allein erhält.

Tetrathionsaures Kali wird erhalten, wenn man Jod zu einer concentrirten Auflösung von dithionichtsaurem Kali (das von schweflichtsaurem oder kohlensaurem ganz frei seyn muſs) setzt, bis die jedesmal entstehende rothbraune Färbung nicht mehr verschwindet. Fügt man das Jod so allmälig hinzu, daſs die Flüssigkeit sich nicht freiwillig zu stark erwärmt, so wird nur ein sehr geringer Theil des tetrathionsauren Kalis in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt. Das tetrathionsaure Kali schlägt sich während der Operation fast vollständig nieder. Jodkalium bleibt gelöst und wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man löst darauf das tetrathionsaure Kali in warmem Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, und setzt zu der Auflösung so lange Alkohol bis der jedesmal dadurch entstehende Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst. Beim Erkalten schieſst das tetrathionsaure Kali in groſsen Krystallen an, das zugleich entstandene trithionsaure Kali bleibt in der Lösung, und wird erst beim weiteren Eindampfen oder Fällen mit mehr Alkohol und Aether in kleinen concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt erhalten. Tetrathionsaures Kali wird auch als feinkörniger Niederschlag erhalten, wenn man eine hinreichende Menge von Tetra-

thionsäure zu einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Kali setzt. Bewahrt man dieses Salz als feines Pulver getrocknet auf, so verändert es sich gar nicht: gröſsere Krystalle schlieſsen jedoch in ihren Höhlungen immer etwas von der Lösung des Salzes ein, die sich nach einigen Wochen in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt.

Tetrathionsaures Natron kann aus seiner wäſsrigen Lösung nur durch bedeutende Mengen von Alkohol niedergeschlagen werden. Ich habe es einmal erhalten, als ich zu einer concentrirten Lösung von dithionichtsaurem Natron so lange neutrales Kupferchlorid tropfenweis hinzufügte, bis sich das Kupferchlorür vollständig ausgeschieden hatte, und die darüberstehende Lösung schwach bläulich gefärbt war. Sie wurde dann filtrirt und mit viel Alkohol versetzt, wodurch das tetrathionsaure Natron ausgeschieden wurde. Das Salz schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schweflichter Säure. Sättigt man Tetrathionsäure mit kohlensaurem Natron, oder zersetzt tetrathionsaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Natron, so erhält man beim Eindampfen nur eine vollständig in Schwefel, schwefelsaures und dithionsaures Natron zersetzte Masse.

Tetrathionsaure Baryterde erhält man in groſsen tafelförmigen Krystallen, wenn man zu einer Tetrathionsäure von bekanntem Schwefelgehalt eine aequivalente Menge von essigsaurem Baryt in Wasser gelöst und dann absoluten Alkohol setzt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nach den Analysen von Plessy und Fordos u. Gélis bekannt.

Tetrathionsaure Strontianerde läſst sich auf dieselbe Weise wie das vorige Salz darstellen, wird aber weniger vollständig durch Alkohol abgeschieden. Beim Verdunsten seiner concentrirten wäſsrigen Lösungs chieſst es in dünnen Prismen an, wird aber dabei zum groſsen Theil in schwefelsaure Strontianerde, Schwefel und schweflichte Säure zerlegt. Von dem durch Alkohol niedergeschlagenen, zwischen Flieſspapier getrockneten Salz gaben:

0,5030 Grm. geglüht, dann mit concentrirter Schwefel-

säure befeuchtet und wieder geglüht, 0,2207 Grm. schwefelsauren Strontian:

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
$\dot{Sr}$	24,78	1	24,74
S^4O^5		1	49,54
$\dot{H}$		6	25,72
			100,00.

Tetrathionsaures Bleioxyd läſst sich durch Verdunsten seiner wäſsrigen Lösung nicht krystallisirt erhalten, da diese auch unter der Luftpumpe beständig Krusten abscheidet, die aus Schwefel, schwefelsaurem und dithionichtsaurem Bleioxyd bestehen. In glänzenden Blättchen wird das Salz durch Alkokol aus der mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischten concentrirten Tetrathionsäure niedergeschlagen. Zwischen Flieſspapier getrocknet, wurden davon

1,5016 Grm., wiederholt mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und geglüht, und hinterlieſsen 0,9766 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
$\dot{Pb}$	47,87	1	47,77
S^4O^5		1	44,53
$\dot{H}$		2	7,70
			100,00.

Tetrathionsaures Nickeloxyd wird als sehr zerflieſsliche Krystallmasse erhalten, wenn man schwefelsaures Nickeloxyd mit tetrathionsaurem Bleioxyd zerlegt und die Lösung im Vacuum eindampft. Diese Lösung zersetzt sich eben so wenig als die der reinen Tetrathionsäure.

Tetrathionsaures Cadmiumoxyd verhält sich eben so.

Tetrathionsaures Kupferoxyd läſst sich nicht in fester Form darstellen. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum scheidet sich in groſser Menge ein brauner Körper in glänzenden braunen Schuppen ab, während in der Lösung nur Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleiben.

III.

III. Darstellung der Pentathionsäure.

Bei der Darstellung dieser Säure befolgte ich das Verfahren von Wackenroder, mit der Abänderung, daſs ich, nachdem die Lösung der schweflichten Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden, von Neuem schweflichte Säure, dann wieder Schwefelwasserstoffgas hineinleitete und so fortfuhr, bis der ausgeschiedene Schwefel eine dicke Schlammschicht am Boden des Gefäſses bildete. Die abgegossene, stark saure und etwas Schwefelsäure haltende Flüssigkeit wurde so lange mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt versetzt, bis sie frei von Schwefelsäure war. Durch den schwefelsauren Baryt wurde der noch suspendirte Schwefel zugleich mit niedergeschlagen, und die klare Säure konnte im Wasserbade ohne Zersetzung bis zu einem specifischen Gewicht von 1,25 bis 1,3 concentrirt werden; die weitere Concentration muſs bei gelinderer Wärme, zuletzt im Vacuum vorgenommen werden, wo man sie bei 22° bis zu einem specifischen Gewicht von 1,6 concentriren kann.

Die Pentathionsäure ist schon früher einmal von Persoz dargestellt, von ihm aber für dithionichte Säure gehalten worden [1]). Er zersetzte nämlich dithionichtsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und dampfte die erhaltene saure Flüssigkeit im Vacuum bis zu einem spec. Gewicht von etwa 2,0 ein, während sich daraus nur geringe Mengen von Schwefel abschieden. Mit diesem Versuche scheint ein anderer von Pelouze angestellter nicht übereinzustimmen. Pelouze nämlich giebt an [2]), er habe dithionichtsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen versucht; allein auch in dem Falle, wo Schwefelwasserstoff im Ueberschuſs vorhanden gewesen sey, habe die Zersetzung der (dithionichten) Säure (in Schwefel und schweflichte Säure) schnelle Fortschritte gemacht.

1) *Journal de chimie médicale, XVI, p.* 383.

2) *Annales de chimie et de physique, Troisième série, IV, p.* 87.

Ich habe diesen Versuch wiederholt, indem ich in Wasser einen schnellen Strom von Schwefelwasserstoffgas hineinleitete, und unterdessen nach und nach frischgefälltes dithionichtsaures Bleioxyd hinzusetzte, so daſs mit dem Hinzufügen einer neuen Quantität jedesmal gewartet wurde, bis die vorige vollkommen schwarz geworden war. Die saure Flüssigkeit wurde schnell von dem abgeschiedenen Schwefelblei abgegossen und im Wasserbade concentrirt, wobei sie allerdings, wie Persoz sagt, nur sehr geringe Mengen von Schwefel abscheidet. Ich habe zwar von dieser Säure keine Analyse gemacht, wie von der nach der Methode von Wackenroder dargestellten Pentathionsäure, beide Säuren stimmen jedoch in allen ihren Eigenschaften so überein, daſs über ihre Identität kein Zweifel herrschen kann.

Die Pentathionsäure hat mit der Tetrathionsäure unter andern auch die Eigenschaft gemein, daſs, sobald man in die Säure etwas frischgefälltes Schwefelblei wirft, sich sogleich der Geruch nach schweflichter Säure entwickelt und die Flüssigkeit trübe wird. Diese Reaction findet auch immer statt, wenn die aus dem dithionichtsauren Bleioxyd nach der angegebenen Weise erhaltene Säure mit dem ausgeschiedenen Schwefelblei einige Zeit in Berührung bleibt, und hat ohne Zweifel auch bei dem von Pelouze angestellten Versuche stattgefunden, weswegen dieser Chemiker zu der Meinung geführt wurde, die Säure zersetze sich freiwillig.

Die Entstehungsweise der Pentathionsäure ist übrigens im Grunde genommen in beiden Arten der Bereitung dieselbe. Es wird nämlich keineswegs die Säure des dithionichtsauren Bleioxyds abgeschieden, und geht in die isomerische Modification der Pentathionsäure über, sondern die in Freiheit gesetzte dithionichte Säure zerlegt sich, wie auch in allen andern Fällen, hier in Schwefel und schweflichte Säure: aus der Reaction dieser schweflichten Säure aber auf den beständig hindurchströmenden Schwefelwasserstoff entsteht die Pentathionsäure. Das ausgeschiedene Schwefelblei ist daher auch nicht rein, sondern enthält freien Schwefel.

Es ist zu vermuthen, daſs sich schweflichtsaures Bleioxyd eben so gut wie dithionichtsaures Bleioxyd zur Darstellung der Pentathionsäure anwenden läſst.

IV. Verhalten der Pentathionsäure gegen Salzbasen.

Ueber diesen Gegenstand haben Lenoir [1]), Ludwig [2]), und Fordos u. Gélis [3]) Abhandlungen bekannt gemacht. Ich habe darüber nur folgende Versuche angestellt: Pentathionsäure von 1,32 spec. Gewicht, nach der Methode Wackenroder bereitet, wurde zu einer Auflösung von trocknem essigsauren Kali in 96 procentigem Alkohol gesetzt. Der mit Alkohol abgewaschene Niederschlag wurde in warmem Wasser aufgelöst, wobei viel Schwefel zurückblieb, und die Lösung mit Alkohol, wie die des tetrathionsauren Kalis behandelt. Das beim Erkalten krystallisirende Salz hatte die Form und die Reactionen des tetrathionsauren Kalis. Die nachher anzuführenden, die Pentathionsäure charakterisirenden Reactionen auf ammoniakalische Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd oder Cyanquecksilber zeigten die Auflösung des Salzes durchaus nicht. Die Analysen I bis IV sind mit einem aus der nach Wackenroder's Methode bereiteten Säure dargestellten Salz angestellt, zu den Analysen V bis VII wurde ein Salz angewandt, das auf dieselbe Weise aus einer Säure erhalten war, welche nach der Persoz'schen Methode bereitet wurde.

I. 0,9297 Grm. wurden allmälig bis zur Rothglühhitze erwärmt, dann mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff entwickelte, und hinterlieſsen beim nochmaligen Glühen 0,5331 Grm neutrales schwefelsaures Kali.

II. 0,7023 Grm. mit concentrirter Salpetersäure behan-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, S. 254.

2) Archiv für Pharmacie, Bd. 51, S. 295.

3) *Annales de chimie et de physique. Troisième série XXII, p.* 60 bis 84.

delt, gaben 2,1533 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0086 Grm. Schwefel.

III. 1,0152 Grm. eben so behandelt, gaben 2,9075 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0382 Grm. Schwefel.

IV. 0,5860 Grm., erst mit concentrirter Salpetersäure, dann mit einer salpetersauren Auflösung von chlorsaurem Kali behandelt, gaben 1,8368 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0005 Grm. Schwefel.

V. 0,4063 Grm., wie I behandelt, gaben 0,2312 Grm. schwefelsaures Kali.

VI. 0,7604 Grm. gaben 0,4346 Grm. schwefelsaures Kali.

VII. 0,3190 Grm., wie IV bis zur vollständigen Lösung des abgeschiedenen Schwefels behandelt, gaben 1,0064 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$\dot{K}$	31,01				30,78	30,91	
S		43,08	43,28	43,05			43,28
O							

	Atom.	Berechnet.
$\dot{K}$	1	31,18
S	4	42,35
O	5	26,47
		100,00.

Es wurden ferner gleiche Gewichtstheile der Säure von 1,47 spec. Gew. und krystallisirten essigsauren Baryts, in Wasser gelöst, mit einander vermengt, dann absoluter Alkohol hinzugesetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde in Wasser gelöst, der Schwefel abfiltrirt und die Lösung durch Alkohol gefällt. Das erhaltene Salz zeigte auch, nachdem es ein Vierteljahr lang aufbewahrt worden, mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd noch eine starke Reaction auf Pentathionsäure. Mit dem frischgefällten und zwischen Flieſspapier getrockneten Salze wurden folgende Analysen angestellt:

I. 0,8649 Grm. hinterlieſsen beim Glühen, Befeuch-

ten mit Schwefelsäure und nochmaligem Glühen 0,4557 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4355 'Grm., mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt, dann mit Chlorbarium im Ueberschuſs versetzt, gaben 1,0411 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.		Atom.	Berechnet.
	I.	II.		
$\dot{Ba}$	34,61		2	34,81
S		32,79	9	32,71
O			10	18,17
$\dot{H}$			7	14,31
				100,00.

Obgleich der Wassergehalt dieser Verbindung, wahrscheinlich des unvollkommeneu Trocknens wegen, wohl zu hoch gefunden ist, so geht doch aus der Analyse hervor, daſs das Salz, von dem Wassergehalt abgesehen, dieselbe Zusammensetzuug hat, wie die von Ludwig untersuchten und tetrapentathionsaure genanuten Salze. Dessen ungeachtet bin ich nicht geneigt anzunehmen, daſs in diesen Salzen wirklich eine aus gleichen Atomen beider Säuren zusammengesetzte Säure enthalten sey, sondern glaube vielmehr, daſs diese Verbindungen Gemenge gewesen seyen von tetrathionsauren und penthathionsauren Salzen, die vielleicht in allen möglichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Eine krystallographische Untersuchung des tetrathionsauren Kalis und des von Ludwig erhaltenen tetra pentathionsauren Kalis könnte über diesen Punkt nähere Aufschlüsse ertheilen.

Jedenfalls ist es noch ganz uuentschieden, unter welchen Umständen die Pentathionsäure bei ihrer Verbindung mit Basen unverändert bleibt, oder ihr fünftes Atom Schwefel ganz oder theilweise verliert. Ein Ueberschuſs an Säure verhindert die Ausscheidung von Schwefel, während ein Ueberschuſs an Alkali nicht allein das fünfte Atom Schwefel ausscheidet, sondern auch sehr leicht etwas tetrathionsaures Salz in Schwefel und trithionsaures zerlegt. Es

müſste deshalb eigentlich, wenn man die Penthathionsäure mit essigsauren Salzen sättigt, weniger Schwefel ausgeschieden werden, als wenn man sie mit kohlensauren Salzen sättigt.

V. Reactionen der Polythionsäuren.

Da die Polythionsäuren bisher immer nur einzeln untersucht worden sind, so hat man auf die Unterschiede, welche sie in Bezug auf ihr Verhalten zu Reagentien darbieten, weniger Aufmerksamkeit verwenden können. Ich führe daher in dem Folgenden die Reactionen der Säuren, nach den Reagentien geordnet, an. Es ist dabei zu bemerken, daſs sich durch alleiniges Zusammenmischen von Trithionsäure und Penthathionsäure keineswegs Tetrathionsäure darstellen läſst, denn es behält die Trithionsäure ihre Reactionen, durch welche sie sich von den beiden anderen Säuren unterscheidet, unverändert bei, wenn sie in geringer Menge zu viel Pentathionsäure gesetzt wird, eben so wie die Pentathionsäure, wenn sie zu viel Trithionsäure gesetzt wird. Wo es nicht besonders bemerkt ist, gelten die bei den Säuren angeführten Reactionen auch für deren Salze.

1) Eine Lösung von trithionsaurem Kali zerlegt sich beim Kochen allmälig in Schwefel, schweflichte Säure und schwefelsaures Kali, indem dabei, auch wenn die Lösung sehr concentrirt ist, der Geruch nach schweflichter Säure viel früher bemerkbar wird, als die durch den sich ausscheidenden Schwefel hervorgebrachte Trübung. Diese Zersetzung findet auf Zusatz von Salzsäure oder bei der isolirten Trithionsäure viel schneller statt. In allen diesen Fällen ist eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht nachzuweisen. Uebergieſst man jedoch festes trithionsaures Kali mit concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, so wird ein, in die entweichenden Dämpfe gehaltenes, mit Bleiessig getränktes Papier geschwärzt. Eine Lösung von tetrathionsaurem Kali, so wie eine nicht zu sehr concentrirte Tetrathionsäure, wird beim Kochen durchaus nicht zersetzt. Auf Zusatz von Salzsäure zeigt sich jedoch

schon bei gelindem Erwärmen eine durch Bleiessigpapier nachweisbare Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Eine mäſsig concentrirte Pentathionsäure zeigt beim Kochen einen schwachen Geruch nach Schwefel, auf Zusatz von Salzsäure den nach Schwefelwasserstoff. Schweflichte Säure entwickeln die beiden letzten Säuren nur wenn sie sehr concentrirt sind oder wenn ihnen durch Hinzumischen von concentrirter Schwefelsäure Wasser entzogen wird. Trocknes trithionsaures oder tetrathionsaures Kali vertragen eine Temperatur von 125°, ohne im geringsten zersetzt zu werden. Erst bei 130° entwickeln sich Schwefel und schweflichte Säure.

2) Kocht man die Säuren oder deren Salze mit Aetzkali, so entsteht bei der Trithionsäure nur dithionichtsaures und schwefelsaures Kali, und man erhält dann auf Zusatz von etwas essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag; bei den beiden andern Säuren wird auſserdem noch Schwefelkalium gebildet, und man erhält dann durch essigsaures Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag.

3) Schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschuſs zu Trithionsäure gesetzt und damit erhitzt, zersetzt die Säure sogleich vollständig unter Abscheidung von Kupfersulfid. Bei den beiden andern Säuren wird erst nach längerem Kochen ein brauner Körper ausgeschieden.

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in der Trithionsäure sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür, in den beiden andern Säuren sogleich gelbe Niederschläge, die sich in der Kälte nicht verändern und beim Kochen nur langsam schwarz werden. Diese Niederschläge sind wahrscheinlich Verbindungen von Quecksilbersulfid mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul, und enthalten bei der Pentathionsäure noch freien Schwefel. Ist eine der beiden letzten Säuren mit etwas Trithionsäure verunreinigt, so bewirken die ersten Tropfen des Reagens einen grauen bis schwarzen Niederschlag.

5) Quecksilberchlorid bewirkt in der Trithionsäure schnell einen ganz weiſsen Niederschlag in den beiden andern Säu-

ren allmälig etwas gelbliche Niederschläge. Diese Niederschläge sind die bekannten Verbinduugeu vou Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, uud enthalten bei der Tetrathionsäure und Pentathionsäure noch freien Schwefel. Die Angaben Plessy's, daſs durch Quecksilberchlorid in der Trithionsäure ein bläulicher (*bleuâtre*), in der Tetrathionsäure kein Niederschlag (nach früheren Angabeu nur eine Ausscheidung von Schwefel) hervorgebracht werde, kann ich nicht bestätigen.

6) Quecksilbercyanid bewirkt in der Trithionsäure und den Lösungen der trithionsauren Salze, in der Tetrathionsäure und der Pentathionsäure allmälig gelbe Niederschläge, die in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz werden. In den Lösungen neutral reagirender tetrathionsaurer Salze entsteht jedoch durch Quecksilbercyanid keine Veränderung, erst nach einigen Tagen fängt ein schwarzer Niederschlag an sich auszuscheiden, beim Kochen entsteht derselbe sogleich.

7) Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Trithionsäure sogleich einen ganz weiſsen Niederschlag, der sehr schnell schwarz wird, in den beiden andern Säuren Niederschläge, die im ersten Augenblicke gelb siud, sich aber ebenfalls bald schwärzen.

8) Uebersättigt man in der Kälte Trithionsäure oder Tetrathionsäure mit Ammouiak, und setzt zu der so erhaltenen Flüssigkeit entweder eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid, oder Schwefelwasserstoff, so wird durch keins dieser drei Reagentien eine Veränderung bewirkt. Setzt man dagegen zu Pentathionsäure schnell einen Ueberschuſs von Ammoniak (wobei keine Ausscheidung von Schwefel stattfindet), so entsteht auf Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schnell eine braune Färbung, die immer dunkler wird, bis sich zuletzt Schwefelsilber absetzt; eine ammoniakalische Lösung von Cyanquecksilber bringt in jener Flüssigkeit allmälig einen schwarzen Niederschlag vou Schwefel-

quecksilber hervor; auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird Schwefel ausgeschieden. Von diesen drei Reactionen zeigen namentlich die beiden ersten auch noch Pentathionsäure an, wenn dieselbe sich in geringer Menge neben Trithionsäure befindet.

VI. Bestimmung des Sauerstoffs in den Polythionsäuren.

Ueber die Zusammensetzung der Trithionsäure und Tetrathionsäure herrschte wohl schon seit längerer Zeit kein Zweifel mehr, da von diesen beiden Säuren die wasserfreien Kalisalze bekannt waren, in welchen, wenn man das Kali und den Schwefel bestimmt hat, der Sauerstoff der Säure sich von selbst aus dem Verlust ergiebt. Auſserdem geht die Zusammensetzung der Tetrathionsäure schon aus ihrer Entstehung hervor. Weniger leicht vermochte man, ehe die Arbeiten von Lenoir, Ludwig, Fordos u. Gélis bekannt waren, sich aus der Abhandlung von Wackenroder [1]) zu überzeugen, daſs die von ihm so benannte Pentathionsäure wirklich die Zusammensetzung habe, welche ihr Name fordert.

Wackenroder bestimmte nämlich den Sauerstoffgehalt dieser Säure auf folgende Weise: Durch 383,3 Grm. einer wäſsrigen schweflichten Säure, welche 1,7244 Proc. Schwefel, also 6,609 Grm. Schwefel enthielten, wurde Schwefelwasserstoff geleitet. Der hierdurch niedergeschlagene Schwefel wog 7,865 Grm., in der davon abfiltrirten Flüssigkeit waren, an eine unbekannte Menge Sauerstoff gebunden, 5,608 Grm. Schwefel enthalten. Um diese Sauerstoffmenge aus den gegebenen Zahlen zu finden, hielt es Wackenroder für nöthig vorauszusetzen, daſs sich immer gleiche Aequivalente schweflichte Säure und Schwefelwasserstoff zerlegten. Diese Hypothese entbehrt nicht nur jeder experimentellen Grundlage, sondern es haben im Gegentheil verschiedene Chemiker gefunden, daſs schweflichte Säure und Schwefelwasserstoff sich in ganz verschiedenen

1) Archiv für Pharmacie, Bd. 47, S. 272 und Bd. 48, S. 140.

Verhältnissen zerlegen. (Thénard [1]) fand 1 Aeq. SO^2 und 2 Aeq. HS, Thomson [2]) 1 Aeq. SO^2 und $1\frac{1}{2}$ Aeq. HS.) Wäre diese Hypothese aber richtig, so müſste aus den Mengen des niedergeschlagenen und des an Sauerstoff gebundenen Schwefels allein die Menge des Sauerstoffs folgen, und da diese Mengen hier fast ganz genau in dem Verhältniſs 7 : 5 stehen, so wäre die Zusammensetzung der Säure S^5O^6, denn:

$$6(SO^2+HS)=7S+S^5O^6+6HO.$$

Diese Hypothese ist also nicht allein unrichtig, sondern auch für die Berechnung überflüssig.

Setzt man hingegen, wie es Wackenroder auch gethan hat, voraus, es werde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, durch den nichtabsorbirten Theil des Gases, *keine* schweflichte Säure mit fortgerissen, so ist die Schwefelmenge des Schwefelwasserstoffs:

$$=7{,}865 \text{ Grm.} + 5{,}608 \text{ Grm.} - 6{,}609 \text{ Grm.} = 6{,}864 \text{ Grm.}$$

Nimmt man jetzt der Einfachheit wegen an, es sey $O=\frac{1}{2}S$, so sind mit den

6,609 Grm. Schwefel zu schweflichter Säure verbunden gewesen:

6,609 Grm. Sauerstoff.

Mit den

6,864 Grm. Schwefel waren zu Schwefelwasserstoff so viel Wasserstoff verbunden, daſs dadurch

3,432 Grm. Sauerstoff der schweflichten Säure entzogen und in Wasser verwandelt wurden.

Die Menge des mit den 5,608 Grm. zu einer Polythionsäure verbunden gewesenen Sauerstoffs beträgt demnach

$$6{,}609 \text{ Grm.} - 3{,}432 \text{ Grm.} = 3{,}177 \text{ Grm.},$$

also mehr als ein gleiches Aequivalent.

Nun aber zeigt sich einem Jeden, der diesen Versuch wiederholt, leicht, daſs beim Einleiten des Schwefelwasser-

1) Berzelius Lehrbuch, fünfte Auflage, I, S. 850.

2) Ebendaselbst, I, S. 450 und 850, und *Annals of philosophy*, *XII*, *p.* 441.

stoffs nicht unbedeutende Mengen schweflichter Säure mit fortgerissen werden, daſs also eigentlich in der obigen Berechnung deren Menge *geringer* hätte angenommen werden müssen. Dann wird aber auch die Menge des Schwefelwasserstoffs und demzufolge die des abzuziehenden Sauerstoffs *gröſser*. Es ist also in der Berechnung der Sauerstoff zu *hoch* gefunden in einem doppelt so groſsen Verhältniſs als Verlust an schweflichter Säure stattgefunden hat.

Da nun die Gröſse dieses Verlustes sich nicht weiter bestimmen läſst, so geht aus den von Wackenroder gegebenen Resultaten nichts weiter hervor, als daſs seine Säure einen procentisch gröſseren Schwefelgehalt, als die Tetrathionsäure, gehabt habe.

Einen zweiten Versuch, die Zusammensetzung der Säure zu bestimmen, hat Wackenroder gemacht, indem er eine Bleiverbindung untersucht, welche entsteht, wenn zu der Säure basisch essigsaures Bleioxyd oder essigsaures Bleioxyd und Ammoniak gesetzt wird [1].

Ich versuchte daher damals den Sauerstoffgehalt dieser Säure nach der Methode zu bestimmen, welche Langlois für die Trithionsäure angab [2], muſste dieselbe aber für die Pentathionsäure verwerfen, da sich beim Einleiten von Chlorgas stets eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff entwickelte und auſserdem Schwefel abgeschieden wurde, den man erst abfiltriren muſste, bevor das überschüssige Chlorgas durch Schütteln mit metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorür übergeführt werden konnte. Ich bediente mich deshalb einer Methode, die zwar etwas umständlicher als die kürzlich von Fordos und Gélis angegebene ist, sich indessen, eben so wie diese, auf alle Polythionsäuren und deren Salze (mit Ausnahme der von Baryt, Strontian und Bleioxyd), auch, mit eini-

1) Diese Verbindung ist aber nicht, wie Wackenroder voraussetzt, ein basisches Salz der Säure, sondern besteht, wie eine qualitative Untersuchung derselben zeigt, gröſstentheils aus freiem Schwefel, Bleioxydhydrat, dithionichtsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd.

2) *Annales de chimie et de physique. Troisième série IV, p.* 77.

gen Abänderungen, bei den dithionichtsauren Salzen anwenden läſst, und uns zugleich einigen Aufschluſs über die rationelle Zusammensetzung dieser Säuren ertheilt.

Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Polythionsäuren, von manchen Metallsalzen, namentlich von denen des Kupferoxyds, Silberoxyds und Quecksilberoxyds, die beim Kochen so zerlegt zu werden, daſs weder schweflichte Säure noch Unterschwefelsäure, sondern nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und in manchen Fällen auch freier Schwefel entstehen. Bestimmt man nun die in der Lösung enthaltene Menge der Schwefelsäure und die in dem Niederschlage enthaltenen Mengen von Metall und Schwefel einzeln, so hat man drei Elemente zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der ursprünglichen Polythionsäure. Indem es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchen Atomverhältnissen Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, kann man das Metall, in sofern es aus dem Oxyd entstanden ist, als reducirt betrachten, und annehmen, der Sauerstoff, welcher ursprünglich mit demselben verbunden war, sey dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil derselben sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man hat also nur eine dem gefundenen Metall aequivalente Menge Sauerstoff von dem Sauerstoff der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff der Polythionsäure zu erhalten.

Erwägt man, welches von den drei genannten Metallen in seinen Oxydsalzen oder den Oxydsalzen entsprechenden Haloïdsalzen vorzuziehen sey, so zeigt sich, daſs Kupfer, wegen der leichten Oxydirbarkeit des Schwefelkupfers, keine genauen Resultate geben kann, die Haloïdsalze des Silbers lassen sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht anwenden, beim salpetersauren Silberoxyd könnte die freiwerdende Salpetersäure auf das Schwefelsilber oxydirend einwirken, essigsaures Silberoxyd ist wegen seiner Schwerlöslichkeit und leichten Veränderlichkeit nicht anzurathen, die Quecksilber-

salze haben sämmtlich die Eigenschaft, sich chemisch mit dem niedergeschlagenen Schwefelquecksilber zu verbinden — es bleibt also kein anderes Salz übrig, als Cyanquecksilber, welches keine Verbindungen mit Schwefelquecksilber eingeht.

Die Polythionsäuren und ihre Salze zerlegen sich schnell und vollständig, wenn man sie in einem kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz und die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Es entweicht dabei Cyanwasserstoff, aber Schwefelcyanwasserstoff bildet sich nicht. Die dithionichtsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch Kochen mit Quecksilbercyanid nur höchst langsam und unvollständig zerlegen. Man bewirkt jedoch auch bei diesen eine vollständige Zersetzung, und zwar in gleiche Aequivalente Schwefelquecksilber und Schwefelsäure, wenn man auf folgende Weise verfährt. Man setzt zu der mit einer Auflösung von Quecksilbercyanid vermischten Lösung des dithionichtsauren Salzes einen Tropfen Salpetersäure von 1,2, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht; darauf kocht man, bis derselbe schwarz geworden ist, läſst erkalten, setzt wieder einen Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht, und fährt auf diese Weise so lange fort, als beim Hinzufügen von neuer Salpetersäure noch ein gelber Niederschlag entsteht. Da die Aequivalente von Schwefelquecksilber und schwefelsaurem Baryt (116 und 116,5) beinahe gleich sind, so zeigt sich bei der Analyse sogleich, ob die Zersetzung richtig geleitet ist. Nimmt man Essigsäure anstatt Salpetersäure, so erhält man auch bei einem groſsen Ueberschuſs derselben etwa 4 Proc. zu viel Schwefelquecksilber und 2 Proc. zu wenig schwefelsauren Baryt; setzt man die Salpetersäure nicht tropfenweise, sondern in gröſserer Menge auf einmal hinzu, so erhält man zu wenig Schwefelquecksilber und zu viel schwefelsauren Baryt.

Da bei den Polythionsäuren der durch Kochen mit Quecksilbercyanidlösung erhaltene schwarze Niederschlag häufig

freien Schwefel enthält, so muſs in demselben die Menge des Schwefels und des Quecksilbers noch besonders bestimmt werden. Ich habe dieſs gethan, indem ich den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum sammelte, ihn dann mit diesem erst bei gelinder Wärme, dann im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure trocknete, bis das Gewicht constant geworden war. Der Niederschlag sammt dem Filtrum wurde dann in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure übergossen, damit erwärmt bis das Filtrum verschwunden war, dann mit Salzsäure bis zur Auflösung des Schwefelquecksilbers, endlich mit chlorsaurem Kali bis zur vollständigen Lösung des Schwefels erwärmt und in der Lösung die Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die hieraus berechnete Schwefelmenge, abgezogen von dem Gesammtgewicht des schwarzen Niederschlags, gab die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers. Es würde ohne Zweifel zur Evidenz der Resultate beigetragen haben, wenn die Menge des Quecksilbers auch noch direct bestimmt worden wäre; hätte diese Bestimmung aber unter den hierbei stattfinden Umständen genau ausfallen sollen, so wäre dadurch nur die Genauigkeit der Bestimmung des Schwefels beeinträchtigt worden: ich habe daher das Quecksilber nie besonders bestimmt.

Nach dieser Methode sind folgende Verbindungen analysirt worden, deren Darstellung schon im Vorhergehenden beschrieben worden ist:

1) *Trithionsaures Kali*, mehrmals ohne Hinzuthun von Alkohol umkrystallisirt, feingerieben und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 1,1472 Grm. hinterlieſsen beim Glühen 0,7363 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,7806 Grm., mit rauchender Salpetersäure behandelt, gaben 1,9962 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0055 Grm. Schwefel.

III. 0,9295 Grm., mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,6108 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,8018 Grm., und gaben 0,8016 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus werden berechnet: 0,5524 Grm. Schwefelsäure, welche aus 0,2210 Grm. Schwefel und 0,3314 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,1100 Grm. Schwefel und 0,6918 Grm. Quecksilber, welchem 0,0553 Grm. Sauerstoff entsprechen. Als Gesammtmengen des Schwefels und des Sauerstoffs ergeben sich also:

S = 0,2210 Grm. + 0,1100 Grm. = 0,3310 Grm.

O = 0,3314 Grm. — 0,0553 Grm. = 0,2761 Grm.

Diese Resultate, mit denen der ersten beiden Analysen zusammengestellt, geben folgende Zusammensetzung des Salzes:

	Gefunden.			Atom.	Berechnet.
	I.	II.	III.		
K̇	34,71			1	34,87
S		35,78	35,60	3	35,53
O			29,70	5	29,60
					100,00.

2) *Tetrathionsaures Kali.* Es wurde, feingerieben und über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse angewendet.

I. 0,6838 Grm. geglüht, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder heftig geglüht, hinterlieſsen 0,3934 Grm. neutrales schwefelsaures Kali.

II. 0,8738 Grm. mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,3708 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,7919 Grm., und gaben 1,3526 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich: 0,4701 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,1880 Grm. Schwefel und 0,2821 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,1856 Grm. Schwefel und 0,6063 Grm. Quecksilber, dem 0,0485 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

S = 0,1880 Grm. + 0,1856 Grm. = 0,3736 Grm.

O = 0,2821 Grm. — 0,0485 Grm. = 0,2336 Grm.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

	Gefunden. I.	II.	Atom.	Berechnet.
K	31,11		1	31,18
S		42,54	4	42,35
O		26,60	5	26,47
				100,00.

3) *Pentathionsäure.* Die specifischen Gewichte der verschieden Proben wurden bei +22°, im Vergleiche mit Wasser, von derselben Temperatur bestimmt, mit Hülfe eines Fläschchens mit aufgeschliffener Glasplatte.

I. 2,5549 Grm. einer Säure von 1,2334 spec. Gewicht, mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gabeu in der filtrirten Lösung 1,5859 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 1,0223 Grm. und gaben 2,4025 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus werden berechuet: 0,5437 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,2175 Grm. Schwefel und 0,3262 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,3296 Grm. Schwefel und 0,6927 Grm. Quecksilber, dem 0,0554 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

S = 0,2175 Grm. + 0,3296 Grm. = 0,5471 Grm.

O = 0,3262 Grm. — 0,0554 Grm. = 0,2708 Grm.

II. 4,3230 Grm. derselben Säure wurden mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali, dann mit Salzsäure versetzt und kurze Zeit erwärmt. Es wurden erhalten 6,6959 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,0017 Grm. Schwefel.

III. 1,9712 Grm. derselben Säure eben so behandelt, gaben 3,0762 Grm. schwefelsauren Baryt uud 0,0013 Grm. Schwefel.

IV. 1,9190 Grm. einer Säure von 1,3196 spec. Gewicht, mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,5327 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,9710 Grm., uud gaben 2,3522 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus werden berechnet: 0,5257 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,2103 Grm. Schwefel und 0,3154 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,3227 Grm. Schwefel und 0,6483 Grm. Quecksilber, dem 0,0519 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

S

S = 0,2103 Grm. + 0,3327 Grm. = 0,5330 Grm.

O = 0,3154 Grm. — 0,0519 Grm. = 0,2635 Grm.

V. 1,0207 Grm. derselben Säure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, und damit bis zur vollständigen Lösung des Schwefels erwärmt, gaben 2,0760 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 1,1061 Grm. einer Säure von 1,4735 spec. Gew., wie V behandelt, gaben 3,0093 Grm. schwefelsauren Baryt.

VII. 1,1800 Grm. einer Säure von 1,5062 spec. Gewicht, mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,3579 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,8490 Grm. und gaben 2,0717 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich: 0,4657 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,1863 Grm. Schwefel und 0,2794 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,2842 Grm. Schwefel und 0,5648 Grm. Quecksilber, dem 0,0452 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

S = 0,1863 Grm. + 0,2842 Grm. = 0,4705 Grm.

O = 0,2794 Grm. — 0,0452 Grm. = 0,2342 Grm.

Aus den drei Analysen I, IV, VII, in welchen Sauerstoff und Schwefel bestimmt wurden, folgt, daſs in der Säure gleiche Aequivalente Schwefel und Sauerstoff enthalten seyen, denn die Gewichtsmenge des Schwefels beträgt bei allen fast genau das Doppelte von der des Sauerstoffs. Die Säure enthält demnach in ihren verschiedenen Concentrationsgraden folgende Mengen von Schwefel, wasserfreier Säure und Wasser:

	Spec. Gew. der Säure.	Schwefel in Proc.	Wasserfreie Säure. in Proc.	Wasser. in Proc.
I.	1,2334	21,41	32,11	67,89
II.	—	21,29	31,93	68,07
III.	—	21,43	32,14	67,86
IV.	1,3196	27,77	41,65	58,35
V.	—	27,90	41,85	58,15
VI.	1,4735	37,32	55,98	44,02
VII.	1,5062	39,78	59,67	40,33.

Vergleicht man näher die Verhältnisse, in denen die

bei der Zerlegung der Polythionsäuren mit Quecksilbercyanid entstandenen Mengen von Schwefelsäure, Schwefel und Quecksilber stehen, so zeigt sich Folgendes: Die Mengen des in der Schwefelsäure und des in dem schwarzen Niederschlage enthaltenen Schwefels verhalten sich annähernd bei der

Trithionsäure	=2 : 1
Tetrathionsäure	=2 : 2
Pentathionsäure	=2 : 3

während der in der Schwefelsäure enthaltene Sauerstoff in allen Fällen fast genau das Sechsfache des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs beträgt. Es sind also immer entstanden: *zwei* Atome Schwefelsäure, *ein* Atom Schwefelquecksilber, und der noch etwa vorhandene übrige Schwefel hat sich, ohne weiter zerlegend einzuwirken, als solcher ausgeschieden. Also:

$$S^3O^5+HO+HgCy=2SO^3+HgS \qquad +HCy$$
$$S^4O^5+HO+HgCy=2SO^3+HgS+\ \ S+HCy$$
$$S^5O^5+HO+HgCy=2SO^3+HgS+2S+HCy.$$

Die dithionichte Säure wird dagegen auf folgende Weise zerlegt:

$$S^2O^2+HO+HgCy=SO^3+HgS+HCy.$$

Man sieht hieraus, daſs die Verschiedenheit der Pentathionsäure von der dithionichten Säure nicht nur in der Anzahl, sondern auch in der Anordnung der Atome begründet liegt.

XI. *Ueber einige dithionichtsaure Salze;* *von* ***Friedrich Keſsler.***

Dithionichtsaures Kali ist bis jetzt in vier Verbindungen mit Wasser beschrieben worden, eine wasserfreie krystallisirte ist nicht bekannt. Rammelsberg, der die Bereitung des Salzes nicht näher angiebt, erhielt nur eine, deren Zusammensetzung sehr genau mit der Formel $3\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}$

übereinstimmte [1]). **Döpping**, indem er Auflösungen von Fünffach-Schwefelkalium und neutralem chromsauren Kali zerlegte, erhielt zwei neue Formen des Salzes [2]), die eine in Prismen, von der Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}$, die andere, für welche er die Formel $2\dot{K}\ddot{S}+3\dot{H}$ berechnete, in groſsen gelben Krystallen, von der Grundform eines Rhombenoctaëders [3]), vermag indessen die Bedingungen, unter welchen die eine oder die andere Form entstehe, nicht näher anzugeben. Plessy endlich erwähnt bei der von ihm angegebenen verbesserten Darstellungsweise des trithionsauren Kalis, daſs er durch Kochen von schweflichtsaurem Kali mit Schwefel ein Salz von der Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{S}+2\dot{H}$ erhalten habe [4]).

Was zuerst die Döpping'sche Bereitungsweise betrifft, so ist es klar, daſs, abgesehen von dem in dem Fünffach-Schwefelkalium schon enthaltenen dithionichtsaurem Kali, die Zersetzung nach der Gleichung

$$2KS^5+8\dot{K}\dddot{Cr}=5\dot{K}\ddot{S}+4\dddot{Cr}+5\dot{K}$$

vor sich gehe, also dabei eine der an dithionichte Säure gebundene gleiche Menge von freiem Kali in die Auflösung gelange. Dieser Uebelstand ist durch Anwendung von zweifach-chromsaurem Kali leicht zu vermeiden, indem hierbei folgende Umsetzung stattfindet:

$$2KS^5+4\dot{K}\dddot{Cr}^2=5\dot{K}\ddot{S}+4\dddot{Cr}+\dot{K};$$

dann muſs man jedoch auch das von Döpping angegebene Verfahren in so weit abändern, daſs man die heiſse Lösung des zweifach-chromsauren Kalis in kleinen Portionen in die ebenfalls heiſse Lösung des Fünffach-Schwefel-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 56, S. 295.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 46, S. 172.

3) In der neuesten Ausgabe von Berzelius Lehrbuch sind beide Formeln verwechselt, es ist nämlich für das prismatische Salz die Formel $2\dot{K}\ddot{S}+3\dot{H}$, für das octaëdrische die Formel $\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}$ angegeben. Vergl. Berzelius Lehrbuch. Fünfte Ausgabe, III, S. 122.

4) *Annales de chimie et de physique. Troisième série IX, p.* 182.

kaliums einträgt, und mit dem Hinzusetzen einer neuen Menge jedesmal so lange wartet, bis das ausgeschiedene Chromoxyd eine rein grüne Farbe angenommen hat. (Setzt man umgekehrt des Fünffach-Schwefelkalium in kleinen Antheilen zu dem zweifach-chromsauren Kali, so erhält man nur braunes Chromoxyd und schwefelsaures Kali.)

Indem ich auf die angegebene Weise verfuhr und die so erhaltene Lösung von dithionichtsaurem Kali bei 30° abdampfte, erhielt ich bei hinreichender Concentration sehr dünne vierseitige Prismen. Nachdem dieſelben unter einer Glasglocke zwischen oft erneuerten Lagen von Flieſspapier getrocknet waren, wurden sie zur Analyse angewendet.

I. 1,1322 Grm. verloren, bis 210° erhitzt, ohne Zersetzung 0,0476 Grm. Wasser. Der Rückstand, an der Luft geglüht, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, hinterlieſs 0,9964 Grm. neutrales schwefelsaures Kali.

II. 0,8779 Grm. mit concentrirter Salpetersäure behandelt, gaben 1,5940 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0698 Grm. Schwefel.

	Gefunden.		Atom.	Berechnet.
	I.	II.		
$\dot{K}$	47,60		3	48,02
$\ddot{S}$		49,29	3	48,92
H	4,20		1	3,06
				100,00.

Die von diesen Krystallen vorsichtig abgegossene Mutterlauge setzt beim Erkalten nichts weiter ab, wird sie jedoch heftig geschüttelt oder umgerührt, so fallen kleine körnige Krystalle in groſser Menge zu Boden. Werden diese Krystalle in der Lösung, aus welcher sie entstanden sind, unter Zusatz von wenig Wasser und Unterstützung von Wärme wieder aufgelöst, so schieſsen beim Erkalten groſse farblose Krystalle an, deren Grundform ein Rhombenoctaëder ist. Sie wurden feingerieben und zwischen Flieſspapier getrocknet zur Analyse angewendet.

I. 1,5507 Grm. gaben 1,2221 Grm. schwefelsaures Kali.
II. 1,1397 Grm. verloren bei 180° 0,1565 Grm.
III. 2,2616 Grm. verloren im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure 0,3046 Grm., und gaben dann, geglüht, 1,7751 Grm. schwefelsaures Kali.

	Gefunden.			Atom.	Berechnet.
	I.	II.	III.		
K	42,62		42,45	3	42,79
$\ddot{S}$				3	43,59
$\dot{H}$		13,73	13,47	5	13,62
					100,00.

Durch weiteres Abdampfen und Abkühlen der von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge erhielt ich noch neue Quantitäten derselben Form.

Es entstand die Frage, ob aus der, auf die gewöhnliche Weise bereiteten Lösung des dithionichtsauren Kalis Krystalle von derselben Form und Zusammensetzung erhalten werden könnten, oder ob, wie Berzelius sagt [1]), das nach der Methode von Döpping bereitete Salz eine isomerische Modification sey. Ich kochte daher eine concentrirte Lösung von schweflichtsaurem Kali bei 115° mit überschüssigem Schwefel, und theilte die, ohne Zusatz von Wasser filtrirte Flüssigkeit in drei Theile. Ein Theil wurde bei +30° verdunstet, und lieferte bis auf einen geringen, verworren krystallisirenden Rückstand nur prismatische Krystalle; der andere Theil, nachdem er, bei +30° abgedampft, zuerst prismatische Krystalle abgesetzt hatte, und diese entfernt waren, wurde abgekühlt und geschüttelt, wobei ein feinkörniger Niederschlag entstand, welcher, wieder aufgelöst, beim langsamen Abkühlen groſse octaëdrische Krystalle lieferte; in den dritten Theil endlich, nachdem er sich bis auf +30° abgekühlt hatte, wurde ein kleiner Krystall des octaëdrischen Salzes geworfen, der nach einiger Zeit die Entstehung einer groſsen Menge von ausgebildeten Krystallen derselben Form zur Folge hatte. Sind ein-

1) Berzelius Lehrbuch. Fünfte Ausgabe, III, S. 121.

mal aus der Lösung des dithionichtsauren Kalis octaëdrische Krystalle entstanden, so schieſsen dieselben beim weiteren Concentriren der Mutterlauge mit so groſser Leichtigkeit an, daſs es dann nur durch sehr gesteigerte Wärme gelingt, noch Krystalle des prismatischen Salzes zu erhalten, die sich aber beim Abtrocknen sogleich mit kleinen Krystallen des andern Salzes bedecken.

Unter den genannten Erscheinungen, die das dithionichtsaure Kali beim Krystallisiren darbietet, findet sich keine, aus welcher man auf Isomerie schlieſsen könnte, denn es zeigt der gröſsere Theil der genauer untersuchten Salze das analoge Verhalten, daſs sie, je höher die Temperatur, mit desto weniger Wasser verbunden krystallisiren. Dieser, bei manchen so prägnante Unterschied, wird bei dem dithionichtsauren Kali gewissermaſsen verdeckt dadurch, daſs die Verbindung mit mehr Krystallwasser nur unter besonders günstigen Umständen zum Krystallisiren zu bringen ist, und man daher, ehe die Bedingungen ihrer Entstehung gegeben sind, auch noch bei der Temperatur, bei welcher sie sonst entsteht, die Verbindung mit weniger Wasser erhalten kann.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Octaëder sind vollkommen farblos und sehr glänzend, zerflieſsen nicht an mäſsig feuchter Luft, verwittern sogleich über Schwefelsäure, oder wenn sie bis 40° erwärmt werden. Sie lösen sich unter starker Kälteerzeugung sehr leicht in Wasser auf, ihre Auflösung reagirt neutral und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, auch bei Zutritt der Luft nicht im Mindesten. Ich habe von diesem Salz folgende Analysen angestellt:

I. 1,4287 Grm., in ganzen Krystallen, verloren im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure 0,1903 Grm. Von den so erhaltenen 1,2384 Grm. gaben:

a) 0,2867 Grm. beim Glühen 0,2620 Grm. schwefelsaures Kali.

b) 0,4132 Grm., zuerst mit rauchender Salpetersäure, dann mit einer salpetersauren Auflösung von chlorsaurem Kali behandelt, 1,0230 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 5,1114 Grm. feingeriebenes und zwiſchen Flieſspapier getrocknetes Salz verloren im Vacuum 0,6915 Grm. Von den so erhaltenen 4,4199 Grm. gaben:

a) 1,0863 Grm. 0,9957 Grm. schwefelsaures Kali

b) 1,0069 Grm. 2,4712 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 1,8632 Grm. mit Quecksilbercyanid und Salpetersäure (siehe Seite 269 dieses Bandes) zerlegt, gaben 1,9730 Grm. Schwefelquecksilber und 1,9785 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.				Atom.	Berechnet.
	I	II.	III.			
$\dot{K}$	42,84	42,84			3	42,79
$\ddot{S}$	44,16	43,67	43,82	43,70	3	43,59
$\dot{H}$	13,32	13,53			5	13,62
	100,32	100,04				100,00.

Döpping fand in dem von ihm in Rhombenoctaëdern erhaltenen und zwischen Flieſspapier getrockneten Salz, nach vier Analysen 42,38 — 42,47 Proc. Kali [1]) und 13,21 — 13,24 Proc. Wasser [2]). Diese Zahlen stimmen besser mit der von mir berechneten Formel als mit der seinigen, $2\dot{K}\ddot{S} + 3\dot{H}$, überein, welche 43,39 Proc. Kali und 12,42 Proc. Wasser verlangen würde. Uebrigens läſst die von Döpping diesen Krystallen beigelegte gelbe Farbe auf eine Einmengung von chromsaurem Kali, ihre leichte Zerflieſslichkeit auf Verunreinigung mit kohlensaurem Kali schlieſsen. Ueber die Identität der von ihm und von mir untersuchten Verbindungen kann also wohl kein Zweifel obwalten. Eben so wahrscheinlich ist es, daſs das von Plessy erhaltene Salz, welches nach diesem zwei Atome Krystallwasser enthält, kein anderes ist; wenigstens theilt Plessy kein Detail einer Analyse darüber mit.

1) 1,641 Grm. gaben 1,286 Grm. schwefelsaures Kali;
1,337 Grm. gaben 1,050 Grm. schwefelsaures Kali.

2) 3,869 Grm. verloren bei +150° 0,511 Grm. Wasser.
1;511 Grm verloren bei +150° 0,200 Grm. Wasser.

Das dithionichtsaure Kali kann sich demnach in drei Verhältnissen mit Wasser verbinden:

$$3\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ ,\ \dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ ,\ 3\dot{K}\ddot{S}+5\dot{H}.$$

Die zweite nur von Döpping beschriebene Verbindung habe ich jedoch niemals erhalten.

Dithionichtsaures Kali und Quecksilbercyanid. Das Quecksilbercyanid weicht von den übrigen Quecksilbersalzen darin ab, dafs es in der Lösung des dithionichtsauren Kalis keinen Niederschlag hervorbringt. Dagegen nimmt die Flüssigkeit beim Zusammenmischen beider Salze eine stark alkalische Reaction an, indem vermuthlich Cyankalium gebildet wird. Es ist mir, obgleich ich den Versuch öfter wiederholt habe, nur einmal gelungen eine Doppelverbindung zwischen beiden Salzen hervorzubringen. Gewöhnlich setzt eine, gleiche Aequivalente beider Salze enthaltende, Lösung beim Verdunsten in der Wärme oder in der Kälte, auch beim Zusatz von Alkohol, ein Gemenge von kleinen Blättchen und von körnigen Krystallen ab, die sich nicht von einander trennen lassen. Diese beiden Salze, vermuthlich das dithionichtsaure Quecksilberoxydkali und das Doppelcyanür, lösen sich in Wasser weit schwerer auf, als das eigentliche Doppelsalz von dithionichtsaurem Kali und Quecksilbercyanid. Letzteres wurde einmal erhalten, als sich auf Zusatz von etwas Alkohol ein Theil jenes Gemenges abgesetzt hatte und die Mutterlauge im Vacuum concentrirt wurde. Es krystallisirt in grofsen vierseitigen Prismen. Die Krystalle werden, wenn sie nur zwischen Fliefspapier getrocknet sind, nach einigen Tagen gelb und undurchsichtig, indem sie nach Cyanwasserstoff riechen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlieren sie 2 Proc. Wasser, werden undurchsichtig, zersetzen sich dann aber nicht weiter. Das so getrocknete Salz giebt, in einem Röhrchen erhitzt, kein Wasser, schmilzt, und indem sich schweflichte Säure, Cyan, Quecksilber und Schwefelquecksilber entwickeln, bleibt ein geschmolzenes Gemenge von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali zurück. Die Analysen I und II wurden mit diesem, über Schwefelsäure getrockneten Salze, die Ana-

lyse III mit einem aus der Mutterlauge desselben weniger deutlich krystallisirten, ebenfalls über Schwefelsäure getrockneten Salze angestellt.

0,5851 Grm., beim Zutritt der Luft geglüht, mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, gaben 0,2287 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,6664 Grm., mit rauchender Salpetersäure behandelt, gaben 0,6768 Grm. schwefelsauren Baryt; und 0,0058 Grm. Schwefel in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Baryt durch Schwefelsäure wieder entfernt, und nachdem die Lösung wieder hinreichend concentrirt worden war, durch Natron 0,3216 Grm. Quecksilberoxyd niedergeschlagen.

III. 1,0930 Grm., mit concentrirter Salpetersäure behandelt, gaben 1,1610 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0155 Grm. Schwefel. Aus der vorher von Baryt wieder befreiten Flüssigkeit wurden nach Zusatz von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak durch Schwefelwasserstoff 0,5586 Grm. Schwefelquecksilber niedergeschlagen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit lieſs beim Eindampfen und Glühen 0,4425 Grm. schwefelsaures Kali zurück.

Indem ich das gefundene Quecksilber als Cyanquecksilber berechne, ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Salzes:

	Gefunden. I.	II.	III.	Atom.	Berechnet.
K	21,14		21,90	1	21,31
$\ddot{S}$		22,21	23,99	1	21,71
Hg Cy		56,30	55,51	1	56,98
			101,40		100,00.

Dithionichtsaure Strontianerde. Auſser durch Einleiten von schweflichtsaurem Gas in Schwefelstrontiumlösung — welche Methode wegen der groſsen Menge von schweflichtsaurem Strontian, der sich dabei bildet, das Salz selten in erwarteter Menge liefert — erhält man dasselbe sehr leicht, wenn die heiſsen concentrirten Lösungen von gleichen Aequi-

valenten oder von *sieben* Gewichtstheilen salpetersaurem Strontian und *sechs* Theilen dithionichtsaurem Natron vermischt und dann langsam abgekühlt werden. Beim Erkalten krystallisirt fast die ganze Menge des dithionichtsauren Strontians heraus, der sich durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen von dem noch anhängenden salpetersauren Natron befreien läſst.

Dieses Salz enthält bekanntlich fünf Atome Krystallwasser und behält, nach Rammelsberg, bei 180° noch 6 Proc. Wasser zurück, was fast genau einem Atom entspricht.

Man erhält diese letztere Verbindung gleichfalls in kleinen prismatischen Krystallen, wenn man die Lösung des Salzes bei oder über +50° abdampft. Von den zwischen warmem Flieſspapier getrockneten Krystallen gaben:

0,8321 Grm. geglüht, mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, 0,7013 Grm. schwefelsauren Strontian.

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
$\dot{Sr}$	47,60	1	47,67
$\ddot{S}$		1	44,07
$\dot{H}$		1	8,26
			100,00.

Dithionichtsaure Kalkerde. Dieses Salz kann gleichfalls erhalten werden, wenn man gleiche Aequivalente oder *sieben* Gewichtstheile krystallisirten Chlorcalciums ($CaCl+6\dot{H}$) mit *acht* Theilen dithionichtsauren Natrons in heiſsen concentrirten Lösungen vermischt. Beim Erkalten schieſst schon viel Chlornatrium an; man concentrirt dann die Flüssigkeit bei einer +50° nicht übersteigenden Wärme: bei einer gewissen Concentration setzt sich kein Chlornatrium mehr ab und die Flüssigkeit wird trübe. Man ermäſsigt die Temperatur bis auf +30°, und erhält dann reine Krystalle von dithionichtsaurer Kalkerde.

Dithionichtsaures Magnesia-Kali. Concentrirte Lösungen von gleichen Aequivalenten dithionichtsauren Kalis und

schwefelsaurer Magnesia heiſs mit einander vermischt, scheiden beim Erkalten fast die ganze Menge des schwefelsauren Doppelsalzes aus. Die von diesem Salze abgegossene Mutterlauge liefert bei weiterem Verdunsten in niedriger Temperatur Krystalle von dithionichtsaurem Doppelsalz, welche man besonders durch Einlegen von schon gebildeten Krystallen in die concentrirte Auflösung von ausgezeichneter Gröſse erhalten kann. Die Krystalle schmelzen schon unter 100° unter Ausscheidung von Schwefel.

Dithionichtsaures Magnesia-Ammoniak wurde durch Zersetzung des schwefelsauren Doppelsalzes mit dithionichtsaurer Strontianerde erhalten. Die concentrirte Lösung wird in der Wärme sehr leicht getrübt, und setzt erst unter dem Gefrierpunkt des Wassers Krystalle ab, die sehr leicht an der Luft zerflieſsen.

I. 0,7659 Grm. dieses Salzes mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen und in heiſsem Wasser gelöst, hinterlieſsen 0,0760 Grm. Magnesia.

II. 0,4361 Grm. mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron behandelt, gaben 0,1131 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

III. 0,5252 Grm. mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, gaben 0,6547 Grm. Schwefelsilber.

	Gefunden.			Atom.	Berechnet.
	I.	II.	III.		
$\dot{N}H^4$				1	13,26
$\dot{M}g$	9,92	9,28		1	10,24
$\ddot{S}$			48,25	2	48,96
$\dot{H}$				6	27,54
					100,00.

XIII. *Metalle im Menschenblute.*

Hr. E. Millon hat, indem er frisch gelassenes Menschenblut im Dreifachen seines Volums Wasser auffing und diese Flüssigkeit mit Chlorgas behandelte, mehre bisher noch darin bekannte Metalle aufgefunden. Durch die Behandlung mit Chlor werden fast alle organischen Substanzen coagulirt, so daſs die davon abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man sie zur Trockne verdampft und den Rückstand in einer Zerlegungsröhre verbrennt, nur äuſserst wenig Kohlensäure liefert, höchstens so viel, als einem Procent des Coagulums entspricht.

Indem er nun diesen Rückstand wie eine unorganische Substanz analysirte, fand Hr. M. darin (natürlich auſser dem Eisen):

Kieselerde	1 bis 3	Procent
Blei	1 - 5	-
Kupfer	0,5 - 2,5	-
Mangan	10 - 24	-

Um zu sehen, ob diese Metalle in der ganzen Blutmasse gleichförmig vertheilt seyen, untersuchte er auf obige Art den Blutkuchen und das Serum für sich, da bekam er denn an Blei und Kupfer von 1 Kilogrm. Blutkuchen 0,083 Grm., von 1 Kilogrm. Serum dagegen nur 0,003 Grm., Blei und Kupfer finden sich also nicht gleichförmig verbreitet im Blut, sondern gehören, wie das Eisen, den Blutkügelchen an. (*Compt. rend.*, *T. XXVI*, *p.* 41.)

XIV. *Ueber das specifische Gewicht der Tantalsäure; von Heinrich Rose.*

1) Tantalsäure aus den Tantaliten von Finnland.

Die Tantalsäure weicht in ihrem Verhalten bei erhöhten Temperaturen, hinsichtlich des specifischen Gewichts, wesentlich von der Pelopsäure, noch mehr aber von der Niobsäure ab.

Werden letztere Säuren aus den Chloriden bereitet, so erhält man beide Säuren vom amorphen Zustand, wenn man die Chloride unmittelbar nach ihrer Bereitung plötzlich mit Wasser übergieſst. Sie haben dann ein höheres spec. Gewicht als die Säuren, die man auf die Weise dargestellt hat, daſs man die Chloride längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben bei der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt hat, wodurch allmälig Chlorwasserstoffgas aus ihnen entwickelt wird, und die Säuren nach der Behandlung mit Wasser im krystallinischen Zustande zurückbleiben.

Bereitet man die Tantalsäure aus dem Tantalchlorid durch Einwirkung des Wassers auf dasselbe, so bekommt man auch eine vollkommen amorphe Säure von glasartiger Structur, wenn man das Chlorid unmittelbar nach der Bereitung mit Wasser behandelt, und eine krystallinische Tantalsäure, wenn das Chlorid lange dem Einfluſs der feuchten atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen ist, aber beide Säuren, die amorphe und die krystallinische Säure haben fast das nämliche specifische Gewicht. Beide zeigen, wie das auch unter gleichen Umständen bei der Niobsäure und der Pelopsäure der Fall ist, eine Lichterscheinung, wenn sie über der Spirituslampe geglüht werden. Nach Erscheinung derselben hatten 2,723 Grm. der amorphen Säure das spec. Gewicht von 7,280 (*a*) und 2,502 Grm. der krystallinischen das spec. Gewicht von 7,284 (*b*).

Wird die Tantalsäure längere Zeit einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so nimmt die Dichtigkeit derselben bedeutend zu. Es ist mir aber nicht geglückt, diese Säure bei irgend einer Temperatur von einem bestimmten spec. Gewicht zu erhalten. Ich habe gezeigt, daſs die Pelopsäure eine bestimmte Dichtigkeit hat, wenn sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, und daſs die Niobsäure von zwei bestimmten Dichtigkeiten erhalten werden kann, von denen die eine hervorgebracht wird, sowohl wenn die Säure im Feuer des Porcellanofens gewesen ist, als auch wenn sie aus dem Chlorid durch den allmäligen Einfluſs der atmosphärischen Luft erzeugt wird, in welchen beiden Fällen sie von krystallinischer Structur ist. Der andere Zustand der bestimmten Dichtigkeit bei der Niobsäure ist der amorphe Zustand, in welchem die Säure versetzt wird, wenn man das Niobchlorid plötzlich unmittelbar nach seiner Bereitung mit Wasser zersetzt.

Frühere Bestimmungen des spec. Gewichts, bei denen die mikroskopische Besichtigung der untersuchten Säure versäumt worden war, waren folgende:

2,907 Grm. Tantalsäure, aus dem Chloride dargestellt, und über der Spirituslampe nur bis zur Erscheinung der Lichterscheinung geglüht, hatten das spec. Gewicht von 7,125 bei 20° C. (*c*).

1,792 Grm. der Säure, auf dieselbe Weise zu einer andern Zeit bereitet, zeigten das spec. Gewicht 7,529 bei 25° C. (*d*).

Eine neue Menge von Tantalsäure aus dem Chloride wurde zu einer Reihe von Versuchen angewandt.

7,049 Grm., über der Spirituslampe nur bis zur Erscheinung des Lichtphänomens geglüht, hatten das spec. Gewicht von 7,028 (*e*).

7,025 Grm. von derselben Säure zeigten das spec. Gewicht 7,039 (*f*).

Letztere Säuren (*e* und *f*) wurden einem heftigen sechsstündigen Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Sie waren dadurch nicht im mindesten zusammen-

gesintert; aber das spec. Gewicht der Säuren hatte sich dadurch bedeutend vermehrt. 7,019 Grm. hatten eine Dichtigkeit von 7,851 (*g*).

Dieselbe Säure wurde sodann in die höchste Temperatur des Porcellanofens gebracht. Sie erlitt dadurch keine Zusammensinterung, aber die Dichtigkeit hatte sich vermindert; 6,102 Grm. zeigten nämlich das spec. Gewicht von 7,783 (*h*).

Um den Einfluſs der nach und nach erhöhten Temperatur auf die Dichtigkeit der Tantalsäure näher kennen zu lernen, wurde eine ähnliche, aber ausgedehntere Reihe von Versuchen angestellt.

Es wurde eine neue Menge von Tantalsäure aus dem Tantalite von Tamela in Finnland bereitet, aus dieser das Chlorid, und aus letzterem von Neuem die Säure durch plötzliche Behandlung mit Wasser dargestellt. Sie wurde nur bis zur Erzeugung der Lichterscheinung geglüht. 12,482 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 7,109 (*i*).

Diese Säure wurde einem nicht starken einstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Unter dem Mikroskope erschien sie nach diesem Glühen noch ganz unkrystallinisch; das spec. Gewicht hatte sich etwas erhöht. 11,829 Grm. zeigten die Dichtigkeit von 7,274 (*k*).

Die Tantalsäure wurde darauf einem Kohlenfeuer von drei und einer halben Stunde unterworfen. Auch durch diese Temperaturerhöhung hatte sich der unkrystallinische Zustand nicht verändert, aber die Dichtigkeit hatte zugenommen. 11,118 Grm. hatten das spec. Gewicht von 7,383 (*l*).

Dieselbe Säure wurde ferner einem fünfstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Bei der Besichtigung mit dem Mikroskope zeigten sich in ihr Gruppen von Krystallen. Die Dichtigkeit hatte sich wiederum vermehrt. 10,262 Grm. davon zeigten das spec. Gewicht von 7,529 (*m*).

Durch ein erneutes Kohlenfeuer, das sechs Stunden dauerte, wurde die Dichtigkeit der Säure nur wenig verändert. 9,510 Grm. hatten die Dichtigkeit von 7,536 (*n*).

Die Säure *n* wurde darauf einem sehr starken Kohlenfeuer, das eilf Stunden hinter einander fortgesetzt wurde, ausgesetzt. Bei der mikroskopischen Besichtigung zeigte sich jetzt die Säure aus lauter complicirten Krystallgruppen bestehend. Die Dichtigkeit der Säure hatte bedeutend zugenommen. 8,906 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 7,914 (*o*).

Die Säure *o* unterwarf ich nun dem stärksten Kohlenfeuer, das in dem Windofen, in welchem auch die früheren Glühungen geschahen, hervorgebracht werden konnte. Es wurde funfzehn Stunden hinter einander fortgesetzt. Bei der Besichtigung mit dem Mikroskope zeigte die Säure dieselben complicirten Krystallgruppen wie die Säure *o*. 8,580 Grm. der Säure zeigten das specifische Gewicht von 7,9944 (*p*).

Dieſs ist die gröſste Dichtigkeit, welche der Säure *i* durch nach und nach erhöhte Temperaturen ertheilt werden konnte. Denn als die Säure *p* dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, hatte sie eine bei weitem mindere Dichtigkeit erhalten. 8,064 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 7,6508 (*q*). Diese Dichtigkeit wurde durch eine neue Bestimmung bestätigt. 7,934 Grm. der Säure hatten die Dichtigkeit 7,652 (*r*). — Unter dem Mikroskope zeigte merkwürdigerweise diese der heftigsten Temperatur ausgesetzt gewesene Säure keine deutlichen Krystalle. Aber auch die Dichtigkeit dieser Säure ist so bedeutend verschieden von der der Säure *h*, welche ebenfalls aus dem Chloride dargestellt und dem Feuer des Porcellanofens unterworfen worden war, daſs aus dieser Verschiedenheit unzweideutig hervorgeht, daſs durch die hohe und lange anhaltende Temperatur des Porcellanofens die Tantalsäure nicht zu einer bestimmten Dichtigkeit gebracht werden kann.

Um dieſs mit noch gröſserer Bestimmtheit zu erfahren, wurde die Säure, welche der Hitze des Porcellanofens unterworfen worden war, mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen. Es blieb beim Schmelzen ein Theil dieser

Säu-

Säure hartnäckig ungelöst, offenbar weil sie durch die hohe Temperatur zu einem etwas grobkörnigen Pulver zusammengesintert war. Als die geschmolzene Masse daher mit Wasser behandelt wurde, blieb neben der schwefelsauren Tantalsäure noch ein gröbliches sandartiges Pulver ungelöst, das auf der Agatplatte fein gerieben und von Neuem mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen wurde. Die aus der mit Wasser behandelten geschmolzenen Masse sich ausgeschiedene Tantalsäure wurde tüchtig mit Wasser und zuletzt mit Ammoniak so lange ausgesüfst, bis in dem Waschwasser durch Barytauflösungen keine Spur von Schwefelsäure mehr zu entdecken war.

Die erhaltene Säure war, unter dem Mikroskope besichtigt, krystallinisch. Es wurde von ihr nicht das spec. Gewicht bestimmt, sondern dieselbe gleich dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. 6,589 Grm. derselben zeigten das unerwartet hohe spec. Gewicht von 8,257 (*s*). Die Säure bestand, unter dem Mikroskope besichtigt, aus lauter Krystallen.

2) Tantalsäure aus dem schwarzen Yttrotantal von Ytterby in Schweden.

Die Tantalsäure wurde aus dem Mineral durch Zersetzung desselben mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhalten. Die schwefelsaure Tantalsäure war vollkommen gereinigt und auch von aller Schwefelsäure befreit worden.

3,238 Grm. dieser Säure zeigten das specifische Gewicht von 7,43.

Die Tantalsäure aus dem Yttrotantal hat also dieselbe Dichtigkeit, wie die Säure aus den Tantaliten, mit welcher sie auch alle chemische Eigenschaften theilt. Es ist diefs deshalb von einiger Wichtigkeit, als Hermann das spec. Gewicht der Säure aus dem schwedischen Yttrotantal nur zu 4,05 angiebt [1]), obgleich doch die chemischen Eigenschaften, die er von dieser Säure angiebt, zur Tantalsäure passen. Es ist wahrscheinlich nur die kleine Menge der

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 38, S 101.

Säure, die ihm zur Verfügung stand, die Veranlassung zu diesem Irrthum.

Die groſsen Schwankungen, die hinsichtlich der Dichtigkeit bei den Säuren des Niobs, des Pelops und des Tantals stattfinden, und die den verschiedenen Temperaturen zuzuschreiben sind, denen diese Säuren ausgesetzt worden, sind sehr beachtenswerth. Ich glaube kaum, daſs bei andern Substanzen, wenn sie verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt werden, so starke Verschiedenheiten im spec. Gewicht gefunden werden, wie bei diesen. Mir wenigstens sind solche bei den Untersuchungen über die Dichtigkeit anderer Körper nicht vorgekommen.

Kleine Irrthümer im spec. Gewicht bei so schweren Substanzen, wie es namentlich die Tantalsäure ist, mögen, wenn bald ein gröbliches sandartiges Pulver, aus Krystallen bestehend, bald ein feineres zur Bestimmung der Dichtigkeit angewandt wird, aus ähnlichen Ursachen entstehen, wie sie mein Bruder beim Golde nachgewiesen hat [1]). Es sind jedoch die Schwankungen in den verschiedenen Dichtigkeiten, die aus diesen Ursachen entstehen mögen, so gering, daſs sie bei den von mir beobachteten starken Verschiedenheiten gar nicht in Betrachtung kommen können.

Aber ungeachtet dieser bedeutenden Verschiedenheiten in der Dichtigkeit können doch die drei Säuren des Niobs, des Pelops und des Tantals durch das spec. Gewicht von einander unterschieden werden. Denn die Schwankungen in dem spec. Gewicht jeder dieser Säuren erstrecken sich nur innerhalb gewisser Gränzen, und keine dieser Gränzen berührt die andere. Denn die leichteste Niobsäure, die ich dargestellt hatte, zeigte das spec. Gewicht 4,5614, die schwerste 5,262; die leichteste Pelopsäure hat die Dichtigkeit von 5,495, die schwerste von 6,725; die leichteste Tantalsäure hat das spec. Gewicht von 7,022, die schwerste von 8,264, so daſs der Unterschied zwischen der leichte-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 1.

Digitized by Google

sten und schwersten Pelopsäure fast ganz gleich ist dem zwischen der leichtesten und schwersten Tantalsäure, während der Unterschied zwischen der leichtesten und schwersten Niobsäure ein weit geringerer ist.

Ich muſs hier noch bemerken, daſs nach Ekeberg das spec. Gewicht der Tantalsäure nur 6,5 [1]), nach Hermann 6,78 ist. Bei meinen vielen Wägungen der Tantalsäure habe ich dieselbe nicht von so geringer Dichtigkeit erhalten.

XV. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Magnetkieses; von Gustav Rose.*

Ueber die chemische Zusammensensetzung des Magnetkieses sind nach und nach sehr verschiedene Meinungen aufgestellt, und es hat sich bis jetzt keine noch so geltend gemacht, daſs sie allgemein angenommen worden wäre. Die älteren Analysen von Proust und Hatchett stimmten mit der Analyse des künstlich dargestellten Einfach-Schwefeleisens von Berzelius ziemlich überein, daher man annahm, daſs der Magnetkies dieselbe Zusammensetzung wie dieses habe, und wie die Analyse von Berzelius ergeben hatte aus 63 Proc. Eisen und 37 Schwefel bestände, bis Stromeyer zeigte [2]), daſs dieſs nicht der Fall seyn könne, da sämmtlicher Magnetkies beim Auflösen in Salzsäure einen Rückstand von Schwefel hinterlasse. Dasselbe, meinte Stromeyer, sey aber auch bei dem künstlichen Schwefeleisen im Minimo der Fall, das indessen auch stets mehr Schwefel enthielte, als Berzelius angenommen, nämlich 40,15 Schwefel auf 59,85 Eisen; wie man dasselbe auch dargestellt haben mag, sey es durch Destillation von Eisenkies, oder von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel.

1) Gmelin's Chemie, Bd. III, S. 445.

2) Gilbert's Annalen der Physik von 1814, Bd. 48, S. 183 etc.

Mit diesem künstlichen Schwefeleisen käme der Magnetkies in der Zusammensetzung überein; dieser letztere sey aber stets mit Eisenkies gemengt, und hinterlasse daher bei der Auflösung in Salzsäure außer dem Schwefel noch Eisenkies, was bei dem künstlichen Magnetkiese nicht der Fall sey. Stromeyer fand so in dem Magnetkiese von der Treseburg am Harz 3,923 Proc. und in einer anderen Varietät von Barèges 24,419 Eisenkies; da er aber den analysirten Magnetkies von dem deutlich damit gemengten Eisenkies wohl ausgesucht, und mit dem Vergröſserungsglase keine weiteren Einmengungen entdeckt und auch gefunden habe, daſs bei verschiedenen Analysen derselben Varietät der Gehalt an Eisenkies sich ziemlich gleich geblieben sey, so nahm er an, daſs der durch die Analyse gefundene Eisenkies nicht eingemengt sey, sondern sich in dem Magnetkiese chemisch aufgelöst befände.

Berzelius zeigte darauf [1]), daſs der Unterschied zwischen seinem und Stromeyer's künstlich dargestelltem Schwefeleisen im Minimo daher rühre, daſs das seinige auf eine andere Weise dargestellt sey, indem er nämlich Eisenblech in einer Glasretorte mit Schwefel geglüht habe. Hierbei bilde sich auf dem Eisen eine Kruste von Schwefeleisen, die beim Biegen des Eisens abspränge. Diese sey mit Eisen gesättigt, da Eisen in Ueberschuſs vorhanden gewesen sey, und könne auch kein Eisen aufgelöst enthalten, da die Masse nicht geschmolzen gewesen sey. So dargestelltes Eisen hinterlasse bei der Auflösung in Salzsäure keinen Rückstand von Schwefel und entspreche vollkommen dem Eisenoxydul. Da nun aber der von Stromeyer künstich bereitete Magnetkies offenbar eine bestimmte Verbindung sey, sein Schwefelgehalt indessen in keinem einfachen Verhältnisse mit dem des Schwefeleisens im Minimo und Maximo stände, so könne er nichts anderes als eine Verbin-

1) Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. von 1815; Bd. 15, S. 301 etc. oder Berzelius neues chemisches Mineralsystem, herausgegeben von Rammelsberg. 1847. S. 156.

dung beider Schwefelungsstufen, und zwar nur $\overset{\prime}{Fe}{}^6\overset{\prime\prime}{Fe}$ [1]) seyn, da diese Verbindung genau eben so viel Schwefel und Eisen enthält, als **Stromeyer** gefunden hatte. Den von **Stromeyer** analysirten natürlichen Magnetkies betrachtete **Berzelius** nun auch nicht als ein Gemenge von Eisenkies und Magnetkies, sondern, den Schwefelgehalt des Eisenkieses und Magnetkieses zusammenzählend, nahm er an, daſs der Magnetkies von Barèges aus 56,376 Eisen und 43,625 Schwefel, und der von Treseburg aus 59,294 Eisen und 40,706 Schwefel bestände. Diesen hielt er nun für gleich zusammengesetzt mit dem künstlichen Magnetkies, da der Unterschied in der Zusammensetzung des einen und des anderen nur unbedeutend ist; den Magnetkies von Barèges aber betrachtete er als eine davon ganz verschiedene Gattung, wofür er die Formel $\overset{\prime}{Fe}{}^2\overset{\prime\prime}{Fe}$ annahm, und wonach er fast übereinstimmend mit der Analyse 43,9 Schwefel enthalten müſste. Später änderte er die Formeln in

$$\overset{\prime}{Fe}\overset{\prime\prime\prime}{Fe} \text{ und in } \overset{\prime}{Fe}{}^5\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$$

um, die sich von den ersteren nur durch die verschiedene Vertheilung der Atome unterscheiden, weil die Formeln dadurch denen des Kupferkieses und des Buntkupfererzes analog werden. Die Formel des Magnetkieses von Barèges wird nun auch analog mit der des Magneteisensteines.

Obgleich aber die berechnete Zusammensetzung des Magnetkieses von Barèges mit der gefundenen sehr gut stimmt, und **Stromeyer** versichert, daſs er in den analysirten Stücken keinen eingemengten Eisenkies beobachtet habe, so ist doch anzunehmen, daſs derselbe darin enthalten sey. Denn theils kommt Eisenkies und Magnetkies häufig grob oder innig mit einander gemengt vor (ich habe einen kleinen Krystall von dem Magnetkies der Urenga bei Slatoust beobachtet, in welchem ein noch kleinerer Krystall von Eisenkies ganz eingeschlossen war [2]), theils wäre es bei der

1) Ich habe hier gleich die neueren Atombestimmungen gesetzt, statt der älteren, also statt $6\,FeS^2 + FeS^4$.

2) Min. geognost. Reise nach dem Ural etc. von G. **Rose**. Th. 2, S. 117.

angenommenen Zusammensetzung chemisch nicht erklärbar, wie bei der Auflösung in Salzsäure Eisenkies zurückbleiben könnte, was doch Stromeyer ausdrücklich bemerkt. Auch haben die späteren Analysen des Magnetkieses nie wieder eine Zusammensetzung geliefert, die mit der übereinkäme, welche Berzelius dem Magnetkiese von Barèges zuschreibt. Diese späteren Analysen sind von Berthier, meinem Bruder, Plattner und dem Grafen Schaffgotsch angestellt. Es untersuchten Magnetkies:

a und *b*) Berthier vom Berge Lalliat bei Sitten, eine stark und eine schwach magnetische Abänderung.

c) Plattner von Conghonas do Campo in Brasilien.

d) - von Fahlun.

e) H. Rose von Bodenmais in Baiern.

f) Schaffgotsch eben daher.

Die Analysen gaben:

a)	Eisen	59,8	Schwefel	40,2
b)	-	61,0	-	39,0
c)	-	59,64	-	40,43
d)	-	59,73	-	40,22
e)	-	60,95	-	39,05 [1])
f)	-	60,59	-	39,41.

Die Analysen waren sämmtlich mit Eisenkies-freien Varietäten von Magnetkies, die in Salzsäure aufgelöst, keinen Eisenkies hinterlieſsen, angestellt, sie stimmen aber alle mit der Analyse des künstlichen Magnetkieses von Stromeyer mehr oder weniger überein. Man kann daher nach alle dem wohl annehmen, daſs der von Stromeyer analysirte Magnetkies von Barèges nur ein Gemenge von Magnetkies und Eisenkies sey, und an und für sich eine von den übrigen Magnetkiesen verschiedene Zusammensetzung nicht habe, und daſs die von Berzelius angenommene Trennung des Magnetkieses in zwei verschiedene Gattungen nicht begründet sey.

Die kleinen Abweichungen, die sich indessen in den an-

1) Nach Abzug der 0,82 Proc. eingemengten Quarzes auf hundert berechnet.

geführten Analysen finden, gaben nun noch zu einer neuen Trennung Veranlassung. Graf Schaffgotsch zog [1]) aus der Uebereinstimmung seiner Analyse mit der meines Bruders und aus der Verschiedenheit mit denen Plattner's (der Analysen von Berthier erwähnt er nicht) den Schluſs, daſs der Magnetkies von Bodenmais von den übrigen verschieden sey, und setzte für ihn die Formel $\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}{}^{9}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{F}}$ fest, die ein Gegenstück in der Formel des Polybasits nach den Analysen meines Bruders hätte. Der Magnetkies von Bodenmais würde hiernach 60,72 Eisen und 39,28 Schwefel enthalten müssen, welche Zahlen fast das Mittel aus den Analysen desselben sind. Graf Schaffgotsch, die Eigenthümlichkeit des Magnetkieses von Baregès noch festhaltend, nahm auf diese Weise in dem Magnetkiese drei verschiedene Gattungen an, die mit den Formeln

$$\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}\ ,\ \overset{\prime}{\mathrm{Fe}}{}^{5}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}\ \text{und}\ \overset{\prime}{\mathrm{Fe}}{}^{9}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$$

zu bezeichnen wären, und deren analoge er auch bei dem Buntkupfererze nach den Analysen von Plattner nachzuweisen suchte.

So vieles auch für diese Ansicht spricht, so scheint sie mir doch nicht durchgeführt werden zu können. Die Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung ist zu gering, und läſst sich durch eine entsprechende Verschiedenheit in den übrigen Eigenschaften des Magnetkieses von Bodenmais nicht bestätigen. Im Gegentheil scheint es wahrscheinlich, daſs die Abweichung in der chemischen Zusammensetzung nur von einer mechanischen Ursache hervorgebracht wird. Der Magnetkies von Bodenmais hat nämlich, wie der Magnetkies von Trumbull in Connecticut, der ihm hierin ganz gleichkommt, das Eigenthümliche, daſs er in groſskörnigen Individuen vorkommt, die parallel den Flächen eines regulären sechsseitigen Prisma wie überall unvollkommen spaltbar, aber parallel der geraden Endfläche schaalig zusammengesetzt sind. Die schaaligen Stücke sind oft nur sehr dünn, und wiederholen sich sehr schnell,

1) Poggendorff's Ann. der Chem. und Phys. von 1840, Bd. 50, S. 533.

so daſs man die Hauptflächen dieser Stücke meistentheils für Spaltungsflächen hält, womit sie aber nicht verwechselt werden müssen, da die einzelnen Stücke parallel der geraden Endfläche gar nicht weiter, oder nur sehr unvollkommen spaltbar sind [1]). Andere Mineralien, namentlich der grüne Augit, oder Sahlit von Buön bei Arendal, oder der Cordierit von Haddam in Connecticut, zeigen ganz dieselbe Eigenthümlichkeit. Dergleichen Zusammensetzungsflächen rühren aber immer von fremden, wenngleich oft unmerkbaren Einmengungen her, die sich während der Bildung des Krystalls auf ihn absetzten, und scheinen hier in einer geringen Menge Eisenoxyd zu bestehen, die vielleicht nur durch eine schwache Oxydation der jedesmaligen Oberfläche entstanden ist. Hat aber eine solche Einmengung von Eisenoxyd auf diesen scheinbaren Spaltungsflächen stattgefunden, wie es nach dem geringen Glanze auf diesen Flächen zu urtheilen wohl den Anschein hat, so folgt natürlich daraus, daſs der Schwefelgehalt dieser Varietät etwas geringer ausfallen muſs. Eine Reduction mit Wasserstoff, die eine geringe Menge Wasser geben müſste, würde diese Ansicht beweisen.

Wenn hiernach die vom Grafen Schaffgotsch aufgestellte Ansicht sich nicht zu bestätigen scheint, so sind doch damit die Zweifel über die chemische Zusammensetzung des Magnetkieses noch nicht gehoben, da schon vor Schaffgotsch wieder die Art der Zusammensetzung bestritten worden war, indem man, zu der alten Meinung über die Zusammensetzung des Magnetkieses zurückkehrend, behauptet hatte, daſs derselbe Einfach-Schwefeleisen sey. Dieſs geschah zuerst durch Breithaupt [2]), und die Gründe, worauf er sich stützte, waren von der Krystallform hergenommen. Der Magnetkies kommt zwar nicht häufig krystallisirt vor, und erscheint dann gewöhnlich nur in der Combina-

1) Eine vollkommene Spaltbarkeit findet sich auch bei keinem Magnetkies von einem anderen Fundort.

2) Jahrbuch f. pract. Chemie von Erdmann und Schweigger-Seidel von 1835, Bd. 4, S. 265.

tion eines meistens niedrigen regulären sechsseitigen Prisma mit der geraden Endfläche, wie eine solche bei ganz verschiedenen Gattungen vorkommen kann; indessen finden sich doch auch zuweilen Krystalle, an welchen die Flächen von Hexagondodecaëdern vorkommen. Solche hatte ich in dem Meteorsteine von Juvenas beobachtet, und daran die Winkel in den Endkanten des Hexagondodecaëders zu 126° 49', und in den Seitenkanten zu 127° 6' gefunden; Winkel, welche später von Naumann durch Messungen an den Krystallen von Kongsberg bestätigt wurden. Diese Winkel sind aber nur wenig abweichend von denen, die bei anderen Mineralien vorkommen, wie beim Haarkies NiS, beim Kupfernickel NiAs, und wie Breithaupt [1]) später zeigte, auch beim Antimonnickel NiSb und beim Greenokit CdS, ja selbst auch beim Osmium-Iridium. Da nun, abgesehen von dem letzteren, diese Mineralien sämmtlich Schwefel-, Antimon- und Arsenik-Verbindungen im Minimo sind, so hielt er bei dem schon anderweitig bewiesenen Isomorphismus des Schwefels mit dem Antimon und Arsenik, alle diese für isomorph, und den Magnetkies nun auch für Einfach-Schwefeleisen. Frankenheim [2]), von Kobell [3]), und neuerdings auch Rammelsberg [4]) halten diese Gründe für so überwiegend, daſs sie der Meinung von Breithaupt beipflichten, und den Magnetkies ebenfalls als Einfach-Schwefeleisen betrachten.

Gegen diese Annahme sprechen aber doch mehrere sehr wichtige Gründe. Zunächst der nicht zu leugnende Ueberschuſs an Schwefel, den ein einfacher Versuch in jedem Magnetkiese darthun kann, und den man bei jener Annahme

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 51, S. 515.

2) System der Krystalle, 1842, S. 57.

3) Journ. für pract. Chemie; von Erdmann und Marchand von 1844, Bd. 33, S. 405.

4) Berzelius neues chem. Mineralsystem, herausgegeben von Rammelsberg, 1847, S. 27.

durch eine stattfindende innige nicht sichtbare Einmengung von Schwefel oder Eisenkies erklären müſste. Fände aber eine Einmengung von Schwefel statt, so müſste derselbe aus dem gepulverten Minerale durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen seyn, was aber nicht der Fall ist, wie sowohl Plattner als Schaffgotsch bewiesen haben, und fände eine Einmengung von Eisenkies statt, so müſste derselbe bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure zurückbleiben, was bei reinen Stücken ebenfalls nicht der Fall ist, wie Schaffgotsch bewiesen hat, und auch sämmtliche neuere Analysen lehren. Es ist also nicht möglich, den Magnetkies für ein Gemenge zu halten. Auſserdem zeigt auch der geschliffene und polirte Magnetkies nicht die geringste Ungleichartigkeit, wovon ich mich selbst überzeugt habe.

Ein zweiter Beweis liegt in dem Magnetismus, der sich bei allen Abänderungen des Magnetkieses, den künstlichen wie den natürlichen, mehr oder weniger findet [1]), und der dem Einfach-Schwefeleisen durchaus fehlt. Dieſs beobachtete mein Bruder [2]) bei dem Einfach-Schwefeleisen, welches er durch Reduction des Eisenkieses mit Wasserstoffgas erhalten hatte, Graf Schaffgotsch [3]) bei demjenigen, welches durch Reduction des Magnetkieses mit Wasserstoffgas erhalten war, und davon habe ich mich selbst bei dem nach Berzelius oben angegebener Methode dargestellten Einfach-Schwefeleisen überzeugt. Ebenso ist auch Einfach-Schwefelnickel, natürliches (Haarkies) wie künst-

1) Bei meiner Beschreibung des Magnetkieses in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern führte ich an, daſs der sich hier findende Magnetkies nicht magnetisch sey. Allerdings setzen die immer nur kleinen Parthien von Magnetkies, die sich in diesen Meteorsteinen finden, die Magnetnadel nicht in Bewegung; aber kleine Stückchen, und namentlich die beschriebenen Krystalle, die noch in der Königlichen Mineraliensammlung in Berlin aufbewahrt werden, werden ganz deutlich vom Magnete angezogen, besonders wenn man sie auf Eisen gelegt hat, so daſs hierdurch jene Angabe zu berichtigen ist.

2) Poggendorff's Annalen von 1825, Bd. 5, S. 534.

3) A. a. O., von 1840, Bd. 50, S. 535.

liches, und künstlich dargestelltes Einfach-Schwefelkobalt, wie mein Bruder angegeben hat, nicht magnetisch. Es zeigt sich doch also auch in dem Verhalten gegen den Magnet ein ganz bestimmter Unterschied zwischen Magnetkies und Einfach-Schwefeleisen, der nicht zu übersehen ist.

Ein dritter Grund liegt in dem specifischen Gewichte des Magnetkieses. Dasselbe wird zwar von den verschiedenen Beobachtern nicht ganz übereinstimmend angegeben, ist aber, obgleich der Magnetkies im Vergleich mit dem Doppelt-Schwefeleisen FeS^2 eine gröfsere Menge von dem schwereren Bestandtheile enthält, immer weit niedriger als das Gewicht dieses letzteren, mag dieser nun in der Form des Eisenkieses oder des Speerkieses krystallisirt seyn. Da nun die niedrigeren Schwefelungsstufen der Metalle immer ein höheres specifisches Gewicht haben als die höheren, so folgt wohl daraus, dafs der Magnetkies keine einfache Schwefelungsstufe, sondern eine Verbindung von zwei verschiedenen Schwefelungsstufen sey.

Zum Beweise lasse ich hier das specifische Gewicht des Magnet-, Eisen- und Speerkieses nach den verschiedenen Beobachtern, so wie auch das Gewicht von niedrigeren und höheren Schwefelungsstufen verschiedener anderer Metalle folgen:

1) Specifisches Gewicht des Magnetkieses.

Fundort.	Beobachter.	Spec. Gew.	Temp.
Dobschau in Ungarn	Breithaupt	4,510	
Boden bei Marienberg in Sachsen	-	4,605	
Bodenmais in Baiern [1])	Schaffgotsch	4,622	14° R.
Unbekannt [2])	G. Rose	4,623	15°,7 C.

1) Nach einer vom Grafen Schaffgotsch neuerdings angestellten und mir gefälligst mitgetheilten Bestimmung, wonach die frühere Angabe in Poggendorff's Annalen zu berichtigen ist.

2) Der Magnetkies, der zu dieser Wägung gedient hat, war in mehr oder weniger vollkommen, zuweilen einen halben Zoll breiten Krystallen in Kalkspath eingewachsen.

Fundort.	Beobachter.	Spec. Gew.	Temp.
Conghonas do Campo [1])	G. Rose	4,627	11,5 R.
Unbekannt	Mohs	4,631	[2])

2) Specifisches Gewicht des Eisenkieses.

Freiberg	Mohs	5,031	

3) Specifisches Gewicht des Speerkieses.

Schemnitz	G. Rose	4,848	11,3 R. [3])
Littmitz in Böhmen	Mohs	4,857	
Derbyshire	G. Rose	4,879	12 R. [4])

4) Specifisches Gewicht von niedrigeren und höheren Schwefelungsstufen verschiedener Metalle.

Name.	Chemische Formel.	Beobachter.	Specifisch. Gewicht.	Temp.
Manganglanz	MnS	Mohs	4,014	
Hauerit	MnS^2	Hauer	3,462	
Schwefelzinn	ZnS	Karsten	4,852	
Musivgold	ZnS^2	-	4,600 [5])	
Schwefelwismuth	BiS	Werther	7,140	
Wismuthglanz	BiS^3	Mohs	6,549	
Realgar	As	-	3,556	
Auripigment	AS^3	-	3,480 [6])	

1) Die von Plattner analysirte Varietät.

2) Die Verschiedenheiten in dem specifischen Gewichte des Magnetkieses finden sich demnach eigentlich nur bei der Varietät von Dobschau nach Breithaupt, denn die übrigen Angaben weichen nicht mehr von einander ab, als die Angaben verschiedener Beobachter bei anderen Gattungen. Bestätigt sich aber das niedrige spec. Gewicht dieses Magnetkieses, und rührt dasselbe nicht von fremden Einmengungen her, so verdient diese Varietät wohl weiter untersucht zu werden.

3) Mohs giebt das specifische Gewicht dieses Speerkieses 4,678 an, was bei dem höheren und übereinstimmenden Gewicht der übrigen Angaben offenbar auf einem Irrthum beruht.

4) Werner's Kammkies.

5) Nach Boullay beträgt das spec. Gewicht des Einfach-Schwefelzinns 5,267 und des Musivgoldes 4,425.

6) Offenbar wird nun auch das spec. Gewicht von FeS höher seyn als von FeS^2. Um darüber so viel als möglich in's Reine zu kommen, suchte

Was nun die Uebereinstimmung des Magnetkieses in der Krystallform mit anderen Schwefel-Arsenik- und Antimonverbindungen im Minimo betrifft, so kann dieselbe in diesem Fall in der That nichts beweisen. Breithaupt giebt folgende Uebersicht der mit dem Magnetkies isomorphen Mineralien.

Name.	Beobachter.	Winkel des Hexagondodecaëders.	
		Endkante.	Seitenkante.
Osmiumirid . . .	G. Rose	127° 36′	124°
Kupfernickel	Breithaupt	127 32	124 18
Greenokit	-	127 26	124 37
Haarkies	Miller	127 10	125 44
Antimonnickel .	Breithaupt	126 56	126 36
Magnetkies . . .	G. Rose	126 49	127 5

Von einer groſsen Genauigkeit der angegebenen Winkel kann freilich bei der Unvollkommenheit der meisten hier aufgeführten Krystalle nicht die Rede seyn, indessen ist doch schon eine ungefähre Uebereinstimmung der Winkel dieser Krystalle interessant. Käme es aber auf eine

ich das specifische Gewicht des künstlichen FeS zu bestimmen. Mein Bruder stellte mir ein solches nach der von Berzelius angegebenen Methode dar, und glühte es auſserdem noch in trocknem Wasserstoffgase, um ganz sicher zu seyn, daſs kein überschüssiger Schwefel vorhanden sey. Es bestand in einem Haufwerk von kleinen Stückchen und Plättchen, die alle porös und blasig, aber ganz rein waren, da sie nicht den mindesten Magnetismus besaſsen, und in Salzsäure aufgelöst weder einen Rückstand von Schwefel hinterlieſsen, noch Wasserstoffgas entwikkelten. Wegen ihrer Porosität zerrieb ich sie zu einen gröblichen Pulver, das nun gewogen, mit Wasser gekocht und darauf in Wasser gewogen wurde, was ohne einigen Verlust gar nicht zu bewerkstelligen war. Ich erhielt auf diese Weise ein specifisches Gewicht von 4,726. (Temp. 9,8 C.) Bei einem zweiten Versuche, wo ich das gekochte Pulver erst unter Wasser wog, dann zur Trockniſs abdampfte und wieder wog, erhielt ich ein specifisches Gewicht 4,668 (Temp. 7,5 C.); bei dem Trocknen hatte sich aber die Oberfläche des Pulvers oxydirt, denn sie war blau geworden.

Es war also nicht möglich, das specifische Gewicht dieses künstlichen Schwefeleisens genau zu bestimmen; auch war es offenbar nicht krystallinisch, sondern amorph; aber es ist doch immer bemerkenswerth, daſs auch diese unvollkommene Wägung ein höheres specifisches Gewicht gegeben, als man beim Magnetkies gefunden hat.

Digitized by Google

solche Uebereinstimmung nur an, so könnte man die Liste der aufgeführten Mineralien noch vergröſsern; denn mit gleichem Rechte hätte Breithaupt auch den Eisenglanz und den Korund aufführen können, denn hier betragen die Winkel:

beim Eisenglanz nach Mohs	128° 0′	und	122° 29′
- Korund - -	128 3′	-	122 18

und ferner auch noch Arsenik, Antimon und Tellur, die mit dem Osmium-Irid übereinstimmen. Man hat also, wenn man den Magnetkies für $\overset{\prime}{Fe}{}^5\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ ansieht, Mineralien von vier verschiedenen atomistischen Verhältnissen, die eine sehr ähnliche Krystallform haben. Sie gehören drei verschiedenen Klassen an, indem die einen einfache Körper sind, wie Arsenik, Antimon, Tellur und Osmium-Iridium [1]), die anderen binäre Verbindungen sind, die wie Haarkies, Greenokit, Kupfernickel und Antimonnickel, nur aus 2 Atomen bestehen, oder wie Eisenglanz und Korund aus 5 Atomen bestehen, und endlich doppelt binäre Verbindungen sind, wie Magnetkies. Die angeführten Beispiele sind aber nicht die einzigen, wo man eine gleiche Krystallform bei ganz ungleicher atomistischer Zusammensetzung hat, selbst wenn man die Mineralien, die in den Formen des regulären Systems krystallisiren, ausnimmt, wodurch die Zahl dieser Fälle freilich sehr anwachsen würde. Unmöglich kann man alle diese Krystalle für isomorph halten. Es ist ein wesentliches Kennzeichen für die isomorphen Körper, daſs sie sich in den Verbindungen gegenseitig ersetzen, und dieſs findet bei jenen nicht statt. Man muſs daher wohl annehmen, daſs in einzelnen seltenen Fällen durch Gruppirung ganz verschiedenartig gestalteter Atome gleiche Krystallformen erhalten werden, wie man gleiche Zahlen aus verschiedenen Factoren zusammensetzen kann; und vielleicht mögen auf diese Weise am leichtesten Krystalle des regulären Systems entstehen, daher bei den regulären Körpern so viele verschiedenartig zusammengesetzte Körper vorkommen.

1) Das Osmium-Iridium ist auch als einfacher Körper anzusehen, da Osmium und Iridium isomorph sind.

Aus alle dem ergiebt sich wohl, daſs die gleiche Krystallform des Magnetkieses mit anderen einfachen Schwefelverbindungen zu der Annahme nicht nöthigen kann, daſs auch der Magnetkies ein solches einfaches Sulphuret sey, und so möchte denn anzunehmen seyn, daſs der Magnetkies nicht allein eine einzige Gattung ausmache, sondern auch eine Verbinduug einer höheren mit einer niederen Schwefelungsstufe, und zwar $\overset{\prime}{Fe}{}^5 \overset{\prime\prime\prime}{Fe}$, sey. Berechnet man nach den neueren Atomgewichten des Eisens $=350,527$ und des Schwefels $=200,75$ die Zusammensetzung des Magnetkieses, so verändert sich dieselbe etwas gegen früher, und er besteht nun aus:

Eisen	60,44
Schwefel	39,56.

XVI. *Versuche zur Darstellung von Manganoxydsalzen; von R. Herrmann in Berlin.*

Von allen Salzen des Manganoxyds sind nur die Doppelsalze des schwefelsauren Manganoxyds mit schwefelsaurem Kali genauer studirt worden. Sie sind bekanntlich von Mitscherlich entdeckt, und von ihm namentlich benutzt, um die Lehre vom Isomorphismus zu begründen. Auſserdem erwähnt Gmelin [1]) einer Verbindung der Phosphorsäure mit Manganoxyd, welche erhalten wird, wenn Braunstein mit überschüssiger Phosphorsäure geglüht wird. Wird die Masse mit Wasser ausgezogen, so bleibt ein phirsichblüthrothes Pulver zurück, welches in Wasser nicht löslich ist, und aus welchem Kalilauge braunes Oxyd abscheidet. Gmelin hält diese Verbindung für metaphosphorsaures Manganoxyd. Ihre Zusammensetzung ist aber noch nicht bekannt. Es ist dieſs wahrscheinlich dieselbe Verbindung, welche die violette Färbung der mit Mangan versetzten und

1) Handbuch der Chemie; von L. Gmelin, Bd. 2, S. 645.

in der äuſseren Löthrohrflamme erhitzten Phosphorsalzperle bedingt.

Auſserdem wird noch von Frommherz angegeben, daſs sich Manganoxydoxydul in concentrirter Weinsäure mit brauner Farbe auflöst, aus welcher Lösung durch Kali nichts niedergeschlagen wird.

Um unsere Kenntnisse von den Verbindungen des Manganoxyds mit Säuren zu vervollständigen, habe ich eine Arbeit unternommen, deren Resultate ich in dem Nachstehenden niedergelegt habe. Ich mache in Hinsicht derselben weder Ansprüche auf Vollständigkeit, da die Zeit es mir nicht erlaubte, die ziemlich bedeutenden Lücken, welche die Leser finden werden, auszufüllen, noch ist die Arbeit reich an positiven Resultaten. Indessen manche Thatsachen scheinen mir doch hinreichend interessant, um sie der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Die erste Aufgabe, welche ich mir stellen muſste, war Manganoxyd darzustellen, welches vollkommen frei von Manganoxydoxydul und Mangansuperoxyd ist. Zu dem Ende fällte ich eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einem möglichst geringen Ueberschuſs von salpetersaurer Baryterde, dampfte die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne ab, und erhitzte den Rückstand so, daſs das salpetersaure Salz bei möglichst gelinder Hitze zersetzt wurde. Nach der Angabe von Berzelius [1]) soll der Rückstand aus Manganoxyd bestehen.

Um mich davon zu überzeugen, wusch ich denselben mit etwas Essigsäure enthaltendem Wasser aus, um alle Baryterde daraus zu entfernen, und trocknete ihn. Darauf wurde eine gewogene Menge desselben im Platintiegel über einem Spiritusgebläse heftig geglüht. Der Gewichtsverlust war stets gröſser, als er hätte seyn dürfen, wenn die Substanz aus reinem Manganoxyd bestanden hätte.

Da dieses Oxyd kein Wasser enthielt, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte, so konnte das, was aus

1) Berzelius Lehrbuch der Chemie, Bd. 3, S. 477.

aus demselben durch Hitze ausgetrieben wurde, nur aus Sauerstoff bestehen, und es muſs daher jedenfalls eine höhere Oxydationsstufe als das Oxyd darin enthalten seyn. Es war aber nicht reines Superoxyd, denn dann müſste es 12,24 Proc. Sauerstoff beim Glühen verlieren.

Um diese Mengung von Manganoxyd und Mangansuperoxyd in das reine Oxyd überzuführen, erhitzte ich sie in kleinen Portionen bis zum dunklen Rothglühen. Auf diese Weise erhielt ich ein bräunlich schwarzes Pulver, welches reines Manganoxyd war.

1,0027 Grm. verloren in heftiger Glühhitze 0,0355 Grm. an Gewicht. Dieſs beträgt 3,54 Proc. Der Glühverlust, welchen reines Manganoxyd erleidet, ist nach der Rechnung 3,36 Proc.

Nachdem es mir so gelungen war, das reine Manganoxyd darzustellen, schritt ich dazu, die Wirkung der Säuren auf dasselbe zu untersuchen. Es ist bekannt, daſs die Mineralsäuren, wie Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure, wenn sie damit gekocht werden, das Manganoxyd so zersetzen, daſs sich ein Oxydulsalz auflöst, während Mangansuperoxyd sich abscheidet. Concentrirte kochende Schwefelsäure und kochende Salzsäure zersetzen es vollständig, erstere unter Sauerstoffentwicklung, letztere unter Bildung von Chlor, während in die Lösung schwefelsaures Manganoxydul und Manganchlorür übergeht. Bekannt ist andererseits, daſs kalte concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure das Manganoxyd auflösen, ohne es zu zersetzen, daſs aber aus diesen Lösungen die Oxydsalze nicht in fester Gestalt erhalten werden können.

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene Manganoxyd besaſs alle diese Eigenschaften, und es gelang mir nicht, neue Verbindungen darzustellen. Es löste sich weder in kalter concentrirter Salpetersäure, noch in kalter Phosphorsäure, die es auch selbst im Kochen nicht aufnahm.

Da ich so die Hoffnung aufgeben muſste, aus dem reinen Oxyde neue Verbindungen darzustellen, so benutzte ich es um die von Gmelin dargestellten phosphorsauren

Manganoxydsalze zu erzeugen. Zu dem Ende wurde es mit Phosphorsäure abgedampft und bis fast zum Glühen erhitzt. Die dadurch erzeugte violette Masse löste sich zum Theil in Wasser mit colombinrother Farbe. Ein anderer Theil blieb ungelöst und stellte ein pfirsichblüthrothes Pulver dar. Aus jener Lösung setzten sich nach längerem Stehen hellbraunrothe Krystallkörnchen ab, welche mit Leichtigkeit ausgewaschen werden konnten. Die getrockneten Krystallchen waren jedoch offenbar nicht reine Substanz, sondern eine Mengung zweier Stoffe. Denn es befanden sich auf denselben kleine schwarze Punkte, welche wahrscheinlich aus Mangansuperoxydhydrat bestanden. Es gelang mir auf keine Weise, beide Stoffe von einander zu scheiden. Daher haben auch die Analysen dieser Krystalle sehr verschiedene Resultate ergeben.

Die Methode, nach der ich sie untersuchte, war folgende: die bei 120° C. getrocknete Substanz wurde mit etwa dem dreifachen Gewicht trocknen kohlensauren Natrons in einem Platintiegel geschmolzen und die Masse mit Wasser, zu der einige Tropfen Alkohol gefügt waren [1]), ausgezogen. Aus der Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure, nachdem sie zuerst sauer, dann wieder ammoniakalisch gemacht war, mit schwefelsaurer Magnesia gefällt, der erhaltene Niederschlag mit Ammoniak enthaltendem Wasser gewaschen und auf die bekannte Weise zur Wägung gebracht. Das auf dem Filtrum rückständige Oxyd des Mangans konnte nicht unmittelbar gewogen werden, weil es Natron hartnäckig zurückhielt. Deshalb wurde es in heiſser Salzsäure aufgelöst und nach vollständiger Umwandlung in Manganchlorür mit kohlensaurem Natron bei Kochhitze gefällt, und auf die bekannte Weise als Manganoxydoxydul bestimmt.

I. 0,313 Grm. der Substanz gaben 0,113 Grm. Manganoxydoxydul und 0,242 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde. Dieſs entspricht 0,1169 Grm. oder 37,35 Proc. Manganoxyd und 0,1533 Grm. oder 48,99 Proc. Phosphorsäure.

1) Um die in Lösung übergegangene Uebermangansäure zu zersetzen.

II. 0,796 Grm. einer von Neuem dargestellten Portion dieses Salzes lieferten 0,191 Grm. Manganoxydoxydul und 0,621 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde. Hieraus ergiebt sich ein Gehalt desselben von 24,83 Proc. Manganoxyd und 49,43 Proc. Phosphorsäure.

III. 0,5040 Grm. einer wiederum neu dargestellten Menge dieses Salzes gab 0,3970 pyrophosphorsaure Magnesia, oder 49,91 Proc. Phosphorsäure, und 0,1710 Manganoxydoxydul oder 35,12 Proc. Manganoxyd.

Das pfirsichblüthrothe Pulver, welches bei Auflösung der schwach geglühten Mengung von Phosphorsäure mit Manganoxyd zurückblieb, ist in Säuren, aufser Salzsäure, nicht auflöslich. Selbst concentrirte Schwefelsäure zersetzt nach sehr langem Kochen nur Spuren davon. Kaustisches Kali scheidet daraus beim Erwärmen mit Leichtigkeit Manganoxyd ab. Glüht man diese Verbindung heftig, so schmilzt sie zu einem violetten Glase.

Die Analysen wurden auf dieselbe Weise ausgeführt, wie so eben beschrieben.

I. 0,858 Grm. dieser Verbindung lieferten 0,211 Grm. Manganoxydoxydul, was 0,2184 Grm. oder 25,45 Proc. Manganoxyd entspricht. Die Phosphorsäurebestimmung mifsglückte.

II. Aus 0,7005 Grm. derselben erhielt ich 0,173 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,179 Grm. oder 25,56 Proc. Manganoxyd. Auch hier ging die Phosphorsäure verloren.

III. 1,424 Grm. neu dargestellter Substanz gaben 0,352 Grm. Manganoxydoxydul und 1,534 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Diefs entspricht 0,3643 Grm. oder 25,58 Proc. Manganoxyd und 0,972 Grm. oder 68,26 Proc. Phosphorsäure.

IV. Aus 0,6445 Grm. derselben Substanz wurden 0,158 Grm. Manganoxydoxydul und 0,702 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Hieraus folgt ein Gehalt derselben von 25,37 Proc. Manganoxyd und 69,01 Proc. Phosphorsäure.

Um die Menge des Wassers in dieser Verbindung di-

rect zu bestimmen, wurde etwas derselben bei 120° C. getrocknet, gewogen und hierauf schwach geglüht, weil bei stärkerem Erhitzen ein Verflüchtigen von Phosphorsäure zu befürchten war. Der Gewichtsverlust war aber weit geringer, als er hätte seyn müssen, wenn alles Wasser dadurch ausgetrieben worden wäre.

Deshalb wurde eine neue Quantität des Salzes getrocknet und gewogen, und, um bei Anwendung stärkerer Hitze die Verflüchtigung der Phosphorsäure zu verhindern, mit vorher geglühtem überschüssigen Bleioxyd gemengt und stärkerer Glühhitze ausgesetzt.

0,7645 Grm. verloren 0,0175 Grm. oder 2,28 Procent Wasser.

Man sieht, daſs diese Menge bei weitem nicht der berechneten Quantität Wasser entspricht, obgleich man doch mit Bestimmtheit annehmen konnte, daſs das Wasser ausgetrieben war. Es zeigte sich aber, daſs das Manganoxyd sich höher oxydirt und mangansaures Bleioxyd gebildet hatte, wodurch nach Austreibung des Wassers wieder eine Gewichtsvermehrung eintrat. Daſs hier mangansaures Bleioxyd erzeugt wurde, ergab sich daraus, daſs die zerstoſsene mit Salpetersäure digerirte Masse eine rothe Lösung gab, die beim Erwärmen nach Zusatz von Alkohol entfärbt wurde, während dieſs bei der Behandlung der gleichfalls rothen Lösung des löslichen phosphorsauren Manganoxydsalzes mit Alkohol nicht geschah.

Da nun die Operation mit Bleioxyd ebenfalls zu keinem zweckerfüllenden Resultate führte, so wurde noch eine andere getrocknete und gewogene Quantität der phosphorsauren Manganoxydverbindung im gut zugedeckten Platintiegel bis zur Rothgluth erhitzt.

1,0017 Grm. gaben 0,0612 Grm. oder 6,10 Proc. Verlust.

Das Oxydsalz hatte sich aber bei dieser Temperatur zu Oxydulsalz reducirt, wobei sich jedenfalls 2 Atome Phosphorsäure mit eben so viel Atomen Manganoxydul zu metaphosphorsaurem Manganoxydoxydul, das dritte Atom Phosphorsäure mit 1 Atom Wasser verbinden muſste. Es kann

also nur 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff durch das Glühen ausgetrieben worden seyn.

Dieſs beträgt in Procenten 5,46, während beim Versuche 6,10 Proc. gefunden wurden. Der Ueberschuſs rührt ohne Zweifel von Verflüchtigung eines geringen Antheils der freigewordenen Metaphosphorsäure her.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Manganoxyd	25,49	25,53	25,57	25,37	25,43	$\dddot{\bar{\text{M}}}\text{n}$
Phosphorsäure			68,25	69,01	68,78	$3\,\ddot{\bar{\text{P}}}$
Verlust (Wasser)			6,21	5,62	5,79	$2\,\dot{\bar{\text{H}}}$
			100,00	100,00	100,00.	

Um Verbindungen von Manganoxyd mit organischen Säuren herzustellen, stellte ich das Hydrat dieses Oxyds auf folgende Weise dar.

Schwefelsaures Manganoxydul wurde mit Salmiak in Wasser gelöst, und die Lösung mit einer groſsen Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft schied sich nach und nach aus der klaren Flüssigkeit Manganoxydhydrat ab, was durch Hindurchleiten eines Luftstromes mittelst eines Gasometers befördert wurde. Nachdem sich eine hinreichende Menge des Niederschlags gebildet hatte, wurde er abfiltrirt und zuerst mit Essigsäure enthaltendem Wasser, zur Auflösung des etwa mit niedergefallenen kohlensauren Manganoxyduls, dann mit reinem Wasser ausgewaschen.

Zunächst unterwarf ich das so erhaltene leberbraune Pulver der Analyse, um mich von der Reinheit desselben zu überzeugen. Zu dem Ende erhitzte ich etwas desselben, nachdem es bei 100° C. getrocknet war, in einem Glaskolben. Das so ausgetriebene Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Das rückständige Oxyd wurde in einem Platintiegel heftig geglüht, um es vollständig in Manganoxydoxydul zu verwandeln.

1,904 Grm. verloren beim heftigen Glühen an Gewicht 0,1255 Grm. davon waren 0,0565 Grm. Wasser, welches

das Chlorcalciumrohr aufgenommen hatte. Der Rest von 0,069 Grm. war Sauerstoff. Nach Abzug des Wassers verloren also 1,8475 Grm. des Oxyds 0,069 Grm. Sauerstoff, d. h. 3,73 Proc. Die Rechnung verlangt 3,36 Proc. Glühverlust des reinen Oxyds.

Da der Wassergehalt des nach der obigen Methode erhaltenen Manganoxydhydrats nicht mit der für dasselbe gewöhnlich angenommenen Formel $\overset{\cdots}{Mn}\dot{H}$ übereinstimmte, so war zu vermuthen, daſs beim Trocknen der Substanz bei 100° C. schon etwas Wasser verloren gegangen seyn möchte. Deshalb wurde der Glühverlust einer anderen Portion dieser Substanz, welche nur in der Sonnenwärme getrocknet war, bestimmt.

1,548 Grm. verloren 0,144 Grm. an Gewicht, während 1,404 Grm. Manganoxydoxydul zurückblieben. Diese brauchen 0,049 Grm. Sauerstoff, um Manganoxyd zu bilden. Es sind daher durch Glühen 0,095 Grm. oder 6,14 Proc. Wasser ausgetrieben worden. Die Formel $\overset{\cdots}{Mn} + \dot{H}$ verlangt 10,21 Proc., die Formel $\overset{\cdots}{Mn}^2 + \dot{H}$ dagegen nur 5,38 Proc.

Es scheint hieraus hervorzugehen, daſs das Manganoxydhydrat seinen Wassergehalt sehr leicht abgiebt. Für die folgenden Versuche kam es nur darauf an, daſs das Oxydhydrat keine andere Oxydationsstufe des Mangans enthielt, und dieſs ist durch die oben angeführte Analyse hinreichend bewiesen.

Die ersten Versuche wurden mit Weinsteinsäure ausgeführt, von der Frommherz angiebt, daſs sie Manganoxyduloxyd mit brauner Farbe auflöst. Auch das Manganoxydhydrat löst sich in einer ziemlich concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure mit rothbrauner Farbe auf, und diese Lösung läſst sich klar abfiltriren. Läſst man sie aber 24 Stunden stehen, so wird die Flüssigkeit vollkommen farblos, während sich ein schwach röthlichbraun gefärbtes Salz in Krystallchen abscheidet. Dieses Salz hielt ich anfangs für weinsteinsaures Manganoxyd. Es lieſs sich, seiner vollkommenen Unlöslichkeit halber, leicht mit Wasser auswaschen. Um seine Zusammensetzung zu ermitteln, wurde

es bei 100° C. getrocknet, wobei es zu einem weiſsen Mehl zerfiel, und in einem Schiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt.

I. 0,426 Grm. gaben 0,365 Grm. Kohlensäure, 0,084 Grm. Wasser und 0,158 Grm. Manganoxydoxydul. Dieſs entspricht 0,0995 Grm. oder 23,36 Proc. Kohlenstoff, 0,0093 Grm. oder 2,18 Proc. Wasserstoff und 0,147 Grm. oder 34,50 Proc. Manganoxydul.

II. Aus 0,780 Grm. erhielt ich 0,668 Grm. Kohlensäure und 0,1512 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,296 Grm. zurück, welche nach nochmaligem heftigen Glühen noch zu 0,290 Grm. Manganoxydoxydul wurden. Hiernach ist die Zusammensetzung dieses Salzes 23,36 Procent Kohlenstoff, 2,15 Proc. Wasserstoff und 34,59 Proc. Manganoxydul.

III. 1,5205 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterlieſsen nach vollständigem Verbrennen 0,562 Grm. Manganoxydoxydul. Dieſs beträgt 34,39 Proc. Manganoxydul.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	23,36	23,36		23,63	4 C
Wasserstoff	2,18	2,15		1,97	2 H
Sauerstoff	39,96	39,90		39,39	5 O
Manganoxydul	34,50	34,59	34,39	35,01	Ṁn
	100,00	100,00		100,00.	

Aus den Resultaten dieser Analysen geht hervor, daſs das Salz wesentlich Manganoxydul enthielt, und daſs die Färbung von Spuren zwischen den Krystall-Lamellen eingeschlossener, noch unzersetzter Manganoxydlösung herrührte. Dadurch ist zu erklären, weshalb das Salz etwa 0,5 Proc. zu wenig Manganoxydul lieferte.

Die Bildung des Manganoxydulsalzes zu erklären, suchte ich die Producte der Zersetzung, die sich dabei erzeugen, zu gewinnen, um sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Manganoxydhydrat mit concentrirter Weinsäure zusammengerieben, gab stets nach der Sättigung und Filtration

eine dunkelrothbraune Lösung, nebst den untersuchten braunrothen Krystallen von weinsaurem Manganoxydul. Die intensiv rothbraune Lösung entfärbte sich indeſs stets nach 24 Stunden unter Gasentwicklung, wonach sich ein Geruch nach Ameisensäure in der Flüssigkeit bemerklich machte. Um das sich entwickelnde Gas aufzufangen, wurde Manganoxydhydrat mit Weinsteinsäure in einem Reagirgläschen über Quecksilber der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Diese erfolgte sehr schnell, und es sammelte sich im Gläschen ein Gas an, welches die Flamme eines Holzspans sogleich verlöschte, wenn er in dasselbe eingetaucht wurde, und sich dabei nicht entzündete. Kaustische Kalilauge, vermittelst einer Pipette durch das Quecksilber im Gläschen in die Höhe getrieben, sättigte erst die Weinsäure, dann absorbirte sie aber das Gas vollständig. Hieraus geht mit Gewiſsheit hervor, daſs das fragliche Gas Kohlensäure war.

Wie bei dieser organischen Säure, so bildete sich gleichfalls bei anderen, wie Oxalsäure, Aepfelsäure, sogleich ein Oxydulsalz und Kohlensäure, wenn sie auf Manganoxydhydrat einwirkten. Daſs sich kein Kohlenoxyd bildete, geht daraus hervor, daſs in allen diesen Fällen die Kalilauge das Gas vollständig absorbirte. Welcher Art die übrigen Zersetzungsproducte dieser letzteren Säuren sind, welche sich neben Kohlensäure erzeugen, habe ich wegen Mangel an Zeit nicht untersuchen können. Doch glaube ich, daſs vielleicht recht interessante Resultate aus einer solchen Untersuchung hervorgehen können.

Die flüchtigen organischen Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, wirken nicht auf das Manganoxydhydrat ein. Eben so ist es mir nicht gelungen, die schwerlöslichen Säuren, wie Benzoësäure und Hippursäure, damit zu verbinden, oder eine Zersetzung derselben durch jenes Oxyd zu beobachten.

Schlieſslich sage ich noch Hrn. Dr. Heintz, welcher mir die Veranlassung und Anleitung zu dieser Arbeit gegeben, öffentlich meinen besten Dank.

XVII. *Ueber die Trennung der Alkalien von der Magnesia durch kohlensaures Silberoxyd; von Fr. Sonnenschein.*

Das reine Silberoxyd eignet sich ganz besonders zu quantitativen Trennungen, nicht nur weil es eine sehr starke Basis ist, sondern auch so leicht sich wieder abscheiden läſst.

Die Darstellung desselben durch Fällen mit Kali oder Natron ist aber in sofern mit Schwierigkeit verknüpft, als das vollständige Auswaschen des überschüssigen Fällungsmittels ziemlich zeitraubend ist, weshalb ich mich zur Trennung der Alkalien von der Magnesia des kohlensauren Salzes bediene. Zu diesem Zwecke werden die zu trennenden Verbindungen auf bekannte Weise in Chloride umgewandelt, die zuerst zur Trockniſs abgedampft und dann schwach geglüht werden, wobei sowohl die etwa in der Lösung befindlichen Ammoniaksalze als auch ein Theil der an Magnesia gebundenen Salzsäure entweichen. Die trockne Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser übergossen und dann mit kohlensaurem Silberoxyd gekocht, bis die überschüssige Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Es ist gut, das Kochen etwa 10 Minuten unter stetem Umrühren fortzusetzen, alsdann ist die Zersetzung vollständig erfolgt, man filtrirt die Lösung so heiſs als möglich und wäscht mit heiſsem Wasser aus. Die filtrirte Flüssigkeit enthält jetzt nur die Alkalien und eine Spur Silbersalz, welches man durch Salzsäure entfernt und dann die Alkalien wie gewöhnlich bestimmt. Der auf dem Filtrum bleibende Rückstand wird mit Salzsäure digerirt, und nach Abscheidung des Chlorsilbers die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

Das kohlensaure Silberoxyd hat vor andern Silberverbindungen, z. B. dem essigsauren oder salpetersauren Oxyde, den Vorzug, daſs das Chlormagnesium dadurch unmittel-

bar in eine unlösliche Verbindung umgewandelt wird, welches bei Anwendung der andern Salze erst durch einen Umweg erreicht werden kann. Man stellt dasselbe zu diesem Zweck am besten durch vorsichtiges Fällen des salpetersauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniak dar, der Niederschlag wird nach dem Absetzen durch mehrmaliges Uebergieſsen mit Wasser und Abgieſsen von dem Ammoniaksalze befreit, es ist nicht nothwendig ihn zu filtriren oder zu trocknen, da der feuchte Niederschlag sich besser zum Zersetzen eignet.

XVIII. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Chioliths; von C. Rammelsberg.*

Den Namen »Chiolith« ertheilten Hermann und Auerbach einem bei Miask im Granit vorkommenden weiſsen Mineral, welches in jeder Beziehung dem grönländischen Kryolith sehr nahe steht, aber schon durch seine Spaltbarkeit sich von diesem unterscheidet [1]). Sein spec. Gewicht ist nach Hermann =2,72, nach v. Wörth 2,62 — 2,77. (Kryolith =2,95.) Von letzterem weicht es überdieſs durch leichtere Schmelzbarkeit ab, da es, wie v. Wörth bemerkt, im Platintiegel über der Lampe in Fluſs kommt, was beim Kryolith nicht der Fall ist.

Beide Mineralien enthalten dieselben Bestandtheile. Der Kryolith ist bekanntlich $3NaFl + AlFl^3$. Für den Chiolith haben aber zwei Chemiker abweichende Resultate erhalten, Hermann nämlich und Chodnew [2]).

1) Journ. für pract. Chem., Bd. 37, S. 188.

2) Verhandlung. der K. russisch. miner. Ges. zu Petersb. 1845 bis 1846, S. 208.

	Hermann.		Chodnew.	
Natrium	23,78		26,54	26,85
Aluminium	18,69		16,43	16,54
Fluor	57,53		53,61	
	100.	Kalium	0,59	
		Magnesium	0,93	
		Yttrium	1,04 ?	
		Glühverlust	0,86	
			100.	

Hermann hat das Detail seiner Analysen nicht mitgetheilt. Er giebt dem Chiolith die Formel $3NaFl + 2AlFl^3$, welche auch sehr gut damit übereinstimmt, während nach Chodnew der Ausdruck $2NaFl + AlFl^3$ folgt. Beide Formeln geben bei der Berechnung:

	$3NaFl + 2AlFl^3$.	$2NaFl + AlFl^3$.
Natrium	23,83	27,80
Aluminium	18,69	16,36
Fluor	57,48	55,85
	100.	100.

Um den Grund dieser Differenzen zu erfahren, habe ich den Chiolith gleichfalls untersucht, und bin dabei zu dem Resultat gelangt, daſs Hermann wie Chodnew Recht haben, und daſs unter dem Chiolith zwei Verbindungen von der angeführten Zusammensetzung begriffen sind.

I. Ein von Hrn. Krantz hierselbst mitgetheilter Chiolith ergab die von Hermann gefundenen Zahlen. Sein spec. Gew. in Pulverform fand ich $= 2{,}842 - 2{,}898$. 100 Th. gaben in drei Versuchen:

Natrium	24,69	24,56	22,91
Aluminium	18,02	17,72	19,59 [1]).

II. Dagegen erhielt ich von Hrn. G. Rose einen Chiolith, dessen spec. Gew. in vier Versuchen 3,003 — 3,006

1) Diese Analyse ist von Hrn. Pearce in meinem Laboratorio gemacht worden.

— 3,077 — 3,077 sich ergab. Bei der Analyse fanden sich in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Natrium	27,53	28,29	27,22
Aluminium		15,40	16,11.

Dieſs ist also Chodnew's Mineral.

Beide Verbindungen sind äuſserlich und durch ihr sonstiges Verhalten nicht zu unterscheiden. Aber das spec. Gew. ist bestimmt verschieden. Nach dem Schmelzen in verschlossenen Platintiegeln, wobei ein Verlust von 0,84 — 0,96 Proc. entsteht, ist dasselbe noch das frühere.

Die Details der Analysen sind folgende:

I. 1) 2,272, mit Schwefelsäure erhitzt und geglüht, gaben 0,768 Thonerde und 1,735 schwefelsaures Natron.

2) 1,955 = 0,65 Thonerde und 1,485 schwefelsaures Natron.

3) 2,148 = 0,79 Thonerde und 1,513 schwefelsaures Natron.

II. 1) 1,157 = 0,985 $\dot{Na}\ddot{S}$.

2) 2,389 = 0,69 $\ddot{Al}$ + 2,09 $\dot{Na}\ddot{S}$.

3) 2,11 = 0,638 - + 1,778 - -

XIX. *Ueber die groſse Verbreitung des Platins und sein Vorkommen in allen güldischen Silbermünzen.*

(Aus der Beilage zur No. 60 der Allgemeinen Zeitung d. J.)

Da das neuere Verfahren beim Affiniren des mit Kupfer legirten güldischen Silbers mittelst Schwefelsäure bei weitem billiger zu stehen kommt als die frühere Methode, so kann man gegenwärtig goldhaltiges Silber, welches früher nicht mehr scheidewürdig war, noch mit Vortheil scheiden

und entgolden. Daraus erklärt sich sowohl, warum beinahe alle älteren Silbermünzen goldhaltig sind, als auch warum bei den Münz-Conventionen der neueren Zeit die süddeutschen Staaten sich darauf einlassen konnten die Kronenthaler einzuziehen und in Münzen feineren Gehaltes umzuprägen, indem durch die Scheidung der ersteren nicht nur feines Silber erzielt wird, das auf jeden beliebigen Gehalt legirt werden kann, sondern auch das ausgeschiedene Gold die Ummünzungskosten auf ein Minimum reducirt. Das in den Kronenthalern enthaltene Gold (etwa 12,000 fl. Goldwerth in einer Million Gulden) deckt nämlich nicht nur den durch deren Abnutzung bei ihrer Einlösung zu dem vollen Nennwerth entstehenden Verlust, sondern auch noch einen Theil der Umprägungskosten des Silbers in neue Münzen. Da nun mit Sicherheit angenommen werden kann, daſs für 150 Millionen Kronenthaler im Curse sind, so beträgt der Werth des in dieser Summe enthaltenen Goldes, welches bisher werthlos war, nach obiger Angabe 1 800 000 fl., dessen Gewinnung durch die Scheidung mit Schwefelsäure möglich geworden ist.

Das aus güldischen Silbermünzen auf nassem Wege abgeschiedene Gold kann jedoch durch wiederholtes Abkochen mit concentrirter Schwefelsäure nur auf einen Feingehalt von 970 bis 972 Tausendstel gebracht werden, indem es $2\frac{1}{2}$ bis 3 Procent Silber zurückhält; zum Feinbringen muſste es bisher neuerdings mit Silber legirt und abermals geschieden werden. Unlängst hat aber Hr. Dr. Max Pettenkofer, auſserordentlicher Professor an der Universität in München, nachgewiesen, daſs das im Scheidegold zurückbleibende Silber durch zweimalige Behandlung mit saurem schwefelsaurem Kali und darauf folgendes Abkochen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Silber verwandelt wird, so daſs man nach dieser Methode den Feingehalt des Scheidegoldes auf 998 bis 999 Tausendstel bringen kann (Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 104, S. 118 ff.). Die Versuche, welche der genannte Chemiker zur Erforschung des Causalnexus der längst beobachteten, aber nie erklär-

ten Erscheinung anstellte, daſs nämlich bei der nassen Scheidung des Goldes vom Silber gewisse Silberantheile nicht nur in kochender Schwefelsäure, sondern selbst in kochender Salpetersäure unauflöslich werden, führten zu dem überraschenden Resultat, daſs sie einerseits durch die feine Vertheilung des Goldes, und andererseits durch den *constanten Platingehalt* desselben bedingt ist. 100 Theile des Goldes, welches bei der Scheidung der Kronenthaler zurückbleibt, ohne Zusatz von Salpeter geschmolzen, enthalten durchschnittlich: Gold 97; Silber 2,8; Platin 0,2.

Die Brabanterthaler, welche gegenwärtig das Hauptmaterial unserer Scheidungsanstalten bilden, wurden alle zu einer Zeit geprägt, in der das Platin an und für sich noch keine Anwendung, mithin auch keine Verbreitung erlangt hatte. Das in diesen Münzen nie fehlende Platin muſste daher schon in dem Bergsilber enthalten seyn, woraus sie hergestellt worden sind. Zahlreiche Erfahrungen berechtigen jetzt zu dem Schluſs, daſs das Platin ein eben so verbreitetes Metall ist als das Gold, denn alles Silber, das sich im Handel und Wandel befindet, und nicht etwa direct aus einer Scheidung stammt, ist platinhaltig.

Die Probirer können sich mit Leichtigkeit von der fast unglaublichen Verbreitung des Platins durch folgendes Verfahren überzeugen: man sammle sich eine gröſsere Menge von den salpetersauren Silberlösungen, die man beim Probiren güldischen Silbers erhält, schlage das Silber mit Salzsäure nieder, dampfe die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit zuerst auf einem Sandbade, gegen das Ende in einem Wasserbade ab, und man wird im Rückstande jederzeit Platinchlorid haben, welches aus seiner nicht zu verdünnten Lösung durch Salmiak gefällt werden kann.

In allen Scheidungsanstalten hat man die Erfahrung gemacht, daſs man nie ein Gold erhält, welches sich nach dem üblichen Probirverfahren als fein zeigt, oder die nöthige Weichheit und Dehnbarkeit besitzt, wenn man das Scheidegold nicht mit Zusatz von Salpeter zusammenschmelzt. Pettenkofer's Entdeckung der allgemeinen Verbreitung

Digitized by Google

des Platins hat uns auch über die Natur und den Zweck dieser Operation aufgeklärt: durch sie wird nämlich der geringe Platingehalt von Gold und Silber auf trocknem Wege geschieden. Neben dem Platin gehen aber auch, wie Pettenkofer gefunden hat, jederzeit 1 bis 1¼ Proc. vom ganzen Gewicht des in die Scheidung gebrachten Goldes im oxydirten Zustand in die entstehenden Salpeterschlacken über. Durch eine rationelle Behandlung dieser Schlacken kann daher nicht nur dem bisherigen bedeutenden Goldverlust vorgebeugt, sondern überdieſs jährlich eine nicht unbedeutende Quantität Platin gewonnen werden, von dessen beständigem Daseyn im Scheidegold man bisher keine Ahnung hatte, obgleich bereits viele hundert Millionen in Europa geschieden worden sind.

Scheidungsanstalten, welche nicht mit Salpeter schmelzen, mithin kein feines Gold zu erzeugen haben, vermeiden zwar den Goldabgang, aber sie lassen auch das Platin beim Golde, wo es ihnen nur als Kupfer, d. h. gar nicht bezahlt wird, und noch dazu die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Goldes in auffallendem Grade beeinträchtigt. Daher kommt es, daſs manches sogenannte Feingold beim Arbeiten (z. B. Drahtziehen) reiſst oder die Instrumente (z. B. feine Golddrahtzüge) verderbt; daher kommt es auch, daſs für gewisse Zwecke das Feingold jener Anstalten, wo das Scheidegold mit Salpeter zusammengeschmolzen wird (München, Frankfurt, die meisten französischen Anstalten etc.), im Handel so sehr gesucht und gerne theurer bezahlt ist als z. B. der Goldwerth österreichischer Ducaten.

Der durchschnittliche Platingehalt des Scheidegutes beläuft sich, nach den Erfahrungen, welche man im abgelaufenen Etatsjahr in der K. Scheidungsanstalt in München gemacht hat, auf ein Hunderttausendstel. Es gelang Hrn. Dr. Pettenkofer ein höchst einfaches Verfahren (welches er demnächst in der genannten Zeitschrift veröffentlichen wird) auszumitteln, wodurch die Gewinnung eines solchen Bruchtheils Platin wirklich lohnend gemacht wird; er hat darnach aus den Salpeterschlacken der K. Scheidungsanstalt,

welche im verflossenen Etatsjahr erhalten wurden, 15 Unzen Platin ausgeschieden und zu Blech verarbeitet (das Kilogramm Platin hat einen Werth von 800 Franken).

Aus solchem Platinblech wurden kleine Medaillen mit der Aufschrift »Platin aus Kronenthalern ausgeschieden in der K. Scheidungsanstalt in München« geprägt. In diesem Institut, welches ursprünglich für einen kleinen Betrieb von 2000 bis 3000 Mark jährlich bemessen war, durch die unausgesetzten Bemühungen des K. Münzwardeins Haindl aber in eine großsartige Anstalt umgeschaffen worden ist, werden gegenwärtig neben der gewöhnlichen Scheidung von Gold und güldigem Silber noch 3½ bis 4 Millionen Kronenthaler oder 150 bis 160 000 Mark Silber in gusseisernen Kesseln mit Schwefelsäure geschieden.

XX. *Notizen.*

Platin in Nord-Carolina. Unter dem Golde der Grafschaft Rutherford, in Nord-Carolina, finden sich zuweilen Platinkörner. Hr. Shepard erhielt davon ein 2,541 Grs. wiegendes, dessen spec. Gew. = 18 betrug. Nach demselben Chemiker kommt dort auch ein *Wismuth-Gold* vor, das im Ansehen dem Palladium gleicht, ein farbiges, etwas fasriges Gefüge besitzt, etwas schmiedbar ist, und das spec. Gew. 12,5 bis 12,9 zeigt. (Sillim. *Journ. N. S. Vol. IV, p.* 280.)

Ein *Meteorsteinfall* trug sich zu am 25. Febr. 1847 in der Grafschaft Linn, Staat *Iowa*. Es wurden mehre Stücke gleich nach dem Fall aufgefunden, eins von 46, ein anderes von 50 Pfund. Hr. Shepard hat Proben davon gesehen (*Ibid. p.* 288.)

Der *Vulcan* auf Fogo (Fuego), einer der Cap-Verdischen Inseln, hatte am 1. Apr. 1847 einen sehr heftigen, an 14 Tagen anhaltenden Ausbruch, den ersten, von dem man Nachricht hat. (*Ibid. p.* 146.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

1848. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIV.

I. *Ueber Intensitätsbestimmung der magnetischen und diamagnetischen Kräfte; von* **Plücker.**

§. 1.

Allgemeine Betrachtungen.

1) Unter Intensität des Magnetismus einer Substanz verstehe ich die Intensität derjenigen Kraft, mit welcher diese Substanz in der Nähe eines Poles, in Folge der magnetischen Induction, von demselben angezogen wird. Es kommt zunächst darauf an, einen Gesichtspunkt aufzustellen, unter dem wir diesen Magnetismus, der specifisch von der Natur der Substanz abhängig ist, für verchiedene Substanzen mit einander vergleichen können. Indem wir hierbei von irgend einer Substanz ausgehen, lassen sich alsdann die Intensitäten derselben, ähnlich wie zum Beispiel die specifische Wärme, durch absolute Zahlen ausdrücken.

2) Nehmen wir etwa ein Uhrglas und schleifen den Rand desselben auf einer matten Glasplatte so ab, daſs diese genau dasselbe verschlieſst, so können wir dasselbe mit einer Flüssigkeit bis über den Rand anfüllen, und diese dann mit dem, als Deckel dienenden, matten Glase abstreichen. Dann sind wir sicher, daſs die eingeschlossene Flüssigkeit bei *derselben Form* genau dasselbe Volumen einnimmt. Füllen wir nach einander das Uhrglas mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten, und wird dasselbe dann von einem Magnetpole, auf den es immer in gleicher Weise aufgesetzt wird, gleich stark festgehalten, so sind die beiden Flüssigkeiten *gleich stark* magnetisch. Wenn überhaupt die Anziehung der beiden Flüssigkeiten verschieden ist, so setzen wir die Intensität des Magnetismus derselben *dieser Anziehung proportional.* Die Berechtigung hiezu ist

in den nächsten Nummern von theoretischer und experimentaler Seite nachzuweisen.

3) Sind die beiden Flüssigkeiten zum Beispiel Lösungen zweier verschiedener Eisenverbindungen und befinden sich in gleichen Volumen von beiden eine gleiche Anzahl von Eisenatomen, so sind, in beiden Fällen, diese Atome im Innern des Uhrglases ganz in derselben Weise vertheilt und haben gegen den Magnetpol genau dieselbe Lage: das Verhältniſs der Anziehung der ganzen Flüssigkeitsmassen ist dann als das Verhältniſs des Magnetismus der Eisenatome in der zwiefachen chemischen Verbindung anzusehen. Denn, wenn zwei kleinste Theilchen magnetischer Substanzen, nach einander an dieselbe Stelle gebracht, Anziehungen erleiden, die in irgend einem Verhältnisse stehen, so ändert sich dieses Verhältniſs auch dann nicht, wenn beide Theilchen nach einander an *dieselbe andere* Stelle gebracht werden: eine Annahme, die wir nothwendig machen müssen, wenn magnetische Kräfte überhaupt in irgend einer bestimmten Weise mit der Entfernung abnehmen sollen. Und aus dieser Annahme folgt dann in mathematischer Weise, daſs das Verhältniſs der Anziehung der ganzen Massen auch das Verhältniſs der Anziehung der einzelnen Atome ist: vorausgesetzt nur, *daſs die Anziehung jedes einzelnen Atoms, wie sie von dem Magnetpole ausgeht, nicht durch die magnetische Erregung der übrigen Atome gestört wird, und die angezogene Masse nicht, rückwirkend, den Magnetismus jenes Magnetpols verstärkt.* Unter dieser Voraussetzung bleibt das Verhältniſs der Massenanziehung auch dann unverändert, wenn wir die Form des Uhrglases mit irgend einer andern Form vertauschen, die nur *dieselbe* bleiben muſs bei den mit einander zu vergleichenden Anziehungen.

Befinden sich da, wo früher ein Eisenatom sich befand, nun zwei, drei derselben Eisenatome, oder ist, mit andern Worten, in demselben Raume nun zwei, drei Mal so viel Eisen in einer bestimmten chemischen Verbindung *gleichmäſsig vertheilt*, so ist, nach der obigen Schluſsweise, die

Gröſse der Anziehung — in so weit sie unmittelbar von dem Magnetpole ausgeht — offenbar die doppelte, die dreifache.

4) Wenn die in Beziehung auf Magnetismus zu prüfende Substanz von schmalz- oder wachsartiger Consistenz ist, so können wir mit ihr, in ähnlicher Weise wie bei Flüssigkeiten, genau das Uhrglas anfüllen; eben so auch, wenn dieselbe sich in feines Pulver verwandeln läſst. In diesem letzteren Falle können wir, um die Anziehung zu schwächen, das Pulver namentlich mit frischem Schweineschmalze höchst gleichmäſsig vermengen und dann das Gemenge in das Uhrglas bringen.

Nehmen wir zum Beispiel einerseits möglichst fein zertheiltes Eisen und andererseits möglichst fein zertheiltes Nikkel, beides *erstens* in gleicher Atomzahl oder auch *zweitens* in gleichem Gewichte, um es mit einer gegebenen Menge Schmalz zu vermengen, und füllen dann mit dem Gemenge das Uhrglas, so giebt das Verhältniſs der Anziehung in der ersten Voraussetzung das *Verhältniſs des Magnetismus der Atome* der beiden Metalle, oder, in der zweiten Voraussetzung, *das Verhältniſs des Magnetismus dieser Metalle bei gleichem Gewichte.*

5) Um die Stärke der Anziehung zu bestimmen, bringe ich das Uhrglas mit seinem Inhalte und seinem Deckel in einen dünnen Ring von Messing, der an drei etwa 200^{mm} langen Seidenfäden an einer Wage hängt, die hinreichend fein ist, um ein Milligramm anzugeben, und an der, auſser der Axe des Wagbalkens, kein Eisen sich befindet. Um die Wirkung bei schwachen Kräften zu verstärken, bringe ich das Glas nicht mit einem einzelnen der beiden Pole des groſsen Elektromagneten in Berührung, sondern ich lege auf diese die beiden Anker (*C*) auf [1]), und nähere dieselben mit ihren abgerundeten Enden so, daſs die geringste Entfernung derselben 6^{mm} beträgt, und ajustire die Wage in der Art, daſs das Uhrglas in dem Ringe, wenn die Wage tarirt ist, gleichzeitig jeden der beiden Halbanker, und zwar

1) Vergl. Annalen, Bd. 73, S. 550.

in einem einzigen Punkte, eben berührt. Nach Erregung des Magnetismus wird das Uhrglas angezogen. In die an dem andern Ende des Wagbalkens aufgehängte Schale wird so lange feiner Bleischrot und dann feiner Sand oder dünnes Papier in kleinen Stückchen aufgelegt, bis das Uhrglas von den Halbankern abgerissen wird. Es findet dieſs mit der gröſsten Regelmäſsigkeit statt, und bei kleineren Kräften differiren, nach einiger Uebung, die Resultate verschiedener Abwägungen unter einander nicht um mehr als ein Paar Milligramme. Das Gewicht des zugelegten Schrotes und Sandes oder Papiers ist das Maaſs für die jedesmalige magnetische Kraft.

6) So wie wir die Intensität des Magnetismus der verschiedenen magnetischen Substanzen vergleichen können, so können wir auch die relativen Intensitäten des Diamagnetismus der verschiedenen diamagnetischen Substanzen bestimmen. Wir brauchen zu diesem Ende bloſs die Abstoſsung, die solche Substanzen durch einen Magnetpol erfahren, zu messen, und können uns hierbei am besten wiederum der Wage mit der in der vorigen Nummer beschriebenen Vorrichtung bedienen. Zu dieser Absicht könnten wir die zu prüfende Substanz ursprünglich so tariren, daſs dieselbe die beiden Halbanker eben berührt, und sie dann, nachdem sie durch Erregung des Magnetismus im Elektromagneten abgestoſsen worden, so lange allmälig belasten, bis sie wiederum die beiden Halbanker eben berührt. Oder wir könnten auch, bei erregtem Magnetismus, die Wage wie oben ajustiren, und wenn dann die Substanz, in Folge der Unterbrechung des Stromes, von den Halbankern nicht mehr abgestoſsen wird, und also auf dieselben sich auflegt, so lange Gewichte in die Wagschale legen, bis die Substanz anfängt von den beiden Halbankern sich wieder zu entfernen. Ich habe mich indeſs für ein anderes Verfahren entschieden, *das eine viel genauere Bestimmung zuläſst.*

Mein Uhrglas und der Messingring, in dem es aufgehängt wird, sind beide magnetisch; bringe ich daher in ersteres irgend eine diamagnetische Substanz, so ist die An-

ziehung, die wir beobachten, der Ueberschuſs der magnetischen Anziehung jener beiden ersten über die diamagnetische Abstoſsung dieser letztern. Jene Anziehung war stärker als die diamagnetische Abstoſsung fast aller von mir untersuchten Substanzen, so daſs das gefüllte Glas immer noch von den beiden Halbankern festgehalten wurde, und wie ein magnetischer Körper abgezogen werden konnte. Subtrahiren wir hiernach von der Anziehung des leeren Glases die kleinere Anziehung des mit einer diamagnetischen Substanz gefüllten Glases, so erhalten wir die diamagnetische Abstoſsung, die diese letztere durch den Elektromagneten erfährt. Auf diese Weise können wir den Diamagnetismus der verschiedenen Flüssigkeiten und solcher Körper, denen wir überhaupt, namentlich auch durch Schmelzen, die Form des Innern des Uhrglases geben können, zunächst bei gleicher Form und gleichem Volumen mit einander vergleichen.

7) Um der in der 2. bis 4. Nummer aufgestellten Begriffsbestimmung von einem Molecular-Magnetismus und seiner relativen Stärke bei verschiedenen Substanzen eine sichere Basis zu geben, müssen wir vor Allem auf experimentalem Wege nachweisen, daſs wenn in demselben Volume bei derselben Begränzung in einem Falle *m* Mal so viel magnetische Molecule derselben Substanz gleichmäſsig vertheilt sind, als in einem andern Falle, die resultirende magnetische Anziehung in dem einen Falle auch *m* Mal so groſs ist, als in dem andern — so lange wenigstens, als die magnetische Substanz noch nicht so dicht ist, daſs die magnetische Erregung eines Theiles derselben auf die magnetische Erregung des andern Theiles einen merklichen Einfluſs haben kann.

8) Ich wählte zuerst eine nicht gerade concentrirte *Auflösung von Eisenchlorür*, vermischte einen Theil derselben mit einem gleichen Volume destillirten Wassers, so daſs die Mischung in demselben Volume nur die Hälfte der ursprünglichen Eisenchlorürlösung — und also auch nur die Hälfte des ursprünglichen Eisenchlorürs, und nur die

Hälfte des ursprünglichen Eisens — enthielt. Diese Mischung wurde wiederum auf das Doppelte verdünnt, und die so verdünnte Lösung nochmals auf das Doppelte. Hiernach verhielten sich in den vier Lösungen, die wir durch I, II, III und IV bezeichnen wollen, bei gleichem Volume die Mengen der gleichmäſsig vertheilten magnetischen Substanz, wie:

8 : 4 : 2 : 1.

Das eben erwähnte Uhrglas wurde zuerst leer, dann mit destillirtem Wasser, endlich nach einander mit den vier Lösungen gefüllt, und jedesmal bei der in der fünften Nummer beschriebenen Ajustirung diejenige Kraft bestimmt, mit der es, auf die beiden Halbanker aufgesetzt, von diesen angezogen wurde. Zur Erregung des Magnetismus in dem groſsen Elektromagneten wurden sechs Platinelemente angewendet, und als Flüssigkeit einerseits käufliche Salpetersäure und andererseits Schwefelsäure, die dem Volumen nach in dem Verhältnisse von 1 : 12 verdünnt worden war, genommen [1]). Die Stromstärke war während der Dauer der Versuche constant. Die zum Abziehen nothwendigen Gewichte waren für

das leere Uhrglas (mit Deckel und Ring)	0gr.,40
das Uhrglas mit destillirtem Wasser	0 ,28
- - mit der Lösung I	3 ,94
- - - - - II	2 ,14
- - - - - III	1 ,23
- - - - - IV	0 ,72.

Ziehen wir von den drei zuletzt bestimmten Gewichten die Anziehung, die das Uhrglas mit Deckel und Messingring erleidet, ab, so ergiebt sich die Anziehung der vier Lösungen I bis IV. Während aber in diesen Lösungen das Eisenchlorür *magnetisch angezogen* wird, wird in denselben das Wasser *diamagnetisch abgestoſsen*, und die eben bestimmte Anziehung ist der Ueberschuſs jener Anziehung über diese Abstoſsung.

1) Dasselbe Verhältniſs ist annäherungsweise bei allen in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen beibehalten worden.

Aus den beiden ersten Abwägungen aber ergiebt sich für die diamagnetische Abstoſsung des Wassers, welches den ganzen innern Raum des Uhrglases ausfüllt:

$0^{gr.},12.$

Vernachlässigen wir also in sämmtlichen Lösungen das Volum des Eisenchlorürs gegen das Volum des Wassers, wobei wir bei den stärkeren Lösungen den gröſseren Fehler begehen, so hätten wir überall, statt $0^{gr.},40$, bloſs $0^{gr.},28$ abziehen müssen. Genauer aber verfahren wir, wenn wir statt des Eisenchlorürs, die Lösung I als die ursprüngliche magnetische Substanz betrachten, zu der in den folgenden Lösungen Wasser in gegebenen Proportionen hinzukommt. Die Volumina des hinzukommenden Wassers betragen $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{7}{8}$ des ganzen Volums und die entsprechenden diamagnetischen Abstoſsungen sind, bei der gleichmäſsigen Vertheilung des Wassers durch den ganzen Raum, hiernach die folgenden:

$0^{gr.},06 \qquad 0^{gr.},09 \qquad 0^{gr.},105.$

Somit ergeben sich die folgenden Zahlen für die Anziehung der ursprünglichen Eisenchlorürlösung in I bis IV:

I.	$3^{gr.},94 - 0^{gr.},40$	$= 3^{gr.},54$
II.	$2\ ,14 - 0\ ,40 + 0^{gr.},06$	$= 1\ ,80$
III.	$1\ ,23 - 0\ ,40 + 0\ ,09$	$= 0\ ,920$
IV.	$0\ ,72 - 0\ ,40 + 0\ ,105$	$= 0\ ,425.$

Die Anziehung von I ist genau das Achtfache der Anziehung von IV, und es fehlt wenig daran, daſs überhaupt die Anziehung der Menge der magnetischen Substanz proportional ist. Berechnen wir, indem wir diese Proportionalität zu Grunde legen, die Anziehung von IV in der Art, daſs wir die Summe der Anziehungen durch 15 dividiren und hiernach die Anziehung der übrigen Lösungen berechnen, so kommt:

I.	3,566	Differenz	— 0,026
II.	1,783	-	+ 0,017
III.	0,891	-	+ 0,029
IV.	0,446	-	— 0,021.

Die Differenzen sind so klein, daſs sie innerhalb der

Gränzen der Beobachtungsfehler fallen, und somit finden wir bestätigt, *daſs die Anziehung der Eisenchlorürlösung der Menge derselben proportional ist, vorausgesetzt, daſs dieselbe gleichmäſsig durch denselben Raum sich verbreitet finde.*

9) Bei einem zweiten Versuche wurde sehr fein zertheiltes Eisen aus der Apotheke genommen, und von demselben

$1^{gr.},6 \quad 0^{gr.},8 \quad 0^{gr.},4 \quad 0^{gr.},2 \quad 0^{gr.},1$

jedesmal mit 25 Gr. frischen Schweineschmalzes in einem Mörser zu einer für das Auge homogenen Masse verrieben. Die fünf Gemenge wollen wir durch I, II, III, IV und V bezeichnen. Das Uhrglas wurde zuerst mit reinem Schmalze angefüllt und dann vom Elektromagnete, der genau wie bei den Versuchen der vorigen Nummer ajustirt war, mit einer Kraft von

$0^{gr.},25$

angezogen. Dann wurde das Uhrglas nach einander mit jedem der fünf Gemenge angefüllt, das Gewicht des Gemenges im Uhrglase (woraus die Menge des in demselben befindlichen Eisens sich berechnen läſst) und endlich das zum Abziehen des Uhrglases nöthige Gewicht bestimmt. Es ergaben sich hierbei die folgenden Resultate:

	Gewicht des Gemenges.	Eisenmenge.	Anziehung.
I.	$10^{gr.},70$	$0^{gr.},6848$	$259^{gr.},95$
II.	10 ,65	0 ,3408	133 ,60
III.	10 ,15	0 ,1624	64 ,73
IV.	10 ,35	0 ,0828	34 ,65
V.	10 ,15	0 ,0406	15 ,95.

Die Zahlen der letzten Verticalcolumne geben die Anziehung des Eisens in den verschiedenen Schmalzgemengen: es sind die Gewichte, die zum Abreiſsen des Uhrglases erforderlich sind, vermindert um $0^{gr.},25$, wobei wir, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, angenommen haben, daſs die Menge des diamagnetischen Schmalzes überall dieselbe geblieben sey.

Digitized by Google

Wenn wir die Voraussetzung zu Grunde legen, daſs die Anziehung des Eisens in den verschiedenen Schmalzgemengen der Masse des Eisens proportional sey, so brauchen wir nur die Zahlen der dritten Verticalcolumne durch die Zahlen der zweiten zu dividiren, um diejenige Kraft zu erhalten, mit der in den obigen Versuchen eine Gramme Eisen angezogen wird. Auf diesem Wege findet man die folgenden Zahlen:

I.	379gr.,3
II.	392 ,0
III.	398 ,5
IV.	406 ,5
V.	394 ,8.

Weil Grund vorhanden ist anzunehmen, daſs die Unterschiede nicht von den Abwägungsfehlern herrühren, so nehmen wir das Mittel aus diesen Gewichten selbst und finden dafür:

394gr.,2.

Berechnen wir hiernach die Anziehung der verschiedenen Schmalzgemenge, so erhalten wir statt der früheren Zahlen nun die folgenden:

I.	269gr.,95	Differenz	— 10gr.,0
II.	134 ,34	-	— 0 ,74
III.	64 ,02	-	+ 0 ,71
IV.	32 ,64	-	+ 1 ,01
V.	16 ,00	-	— 0 ,05.

Die Differenzen, welche keineswegs den Fehlern der Abwägungen beizumessen sind, vermindern sich in Folge der Beobachtung, daſs die Stromstärke zuerst zunahm und zuletzt wieder abnahm. Diese Zu- und Abnahme wurde zwar nicht geradezu gemessen, aber die ungefähre Abschätzung erklärte die obigen Abweichungen, und es möchte nur das Gewicht der ersten Abwägung *um ein Weniges hinter demjenigen zurückbleiben*, welches die Rechnung giebt, wenn wir die späteren Abwägungen zu Grunde legen.

10) Statt die Stärke des Stromes, durch welchen der

Magnetismus im Elektromagneten hervorgerufen wird, unmittelbar, nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Einschaltung einer Boussole zu controliren, scheint mir ein anderes Verfahren für unsere besonderen Zwecke bei Weitem vorzuziehen.

Während der Abwägungen der 8. Nummer blieb die Stromstärke unverändert dieselbe, was daraus erkannt wurde, daſs der in dem groſsen Elektromagnete hervorgerufene Magnetismus unverändert derselbe blieb. Da die beiden aufgelegten Halbanker, während der ganzen Dauer der Beobachtung nicht fortgenommen oder auch nur verrückt werden durften, so wurde auf einem derselben an einer beliebig, aber fest bestimmten, Stelle ein oben conisch zugespitzter Eisencylinder 27^{mm} hoch und 25^{mm} im Durchmesser aufgesetzt, und der Magnetismus desselben durch dasjenige Gewicht bestimmt, das nothwendig war, um von der Spitze desselben einen kleinen ebenfalls zugespitzten eisernen, 1$^{gr.}$,7 schweren Eisencylinder, der 16^{mm} lang und 4^{mm},5 dick war, abzureiſsen. Diese Bestimmung geschah durch Hülfe einer Wage. Sie gab bei den fraglichen Versuchen, wenn der gröſsere Cylinder auf einen Halbanker, die Mitte derjenigen oberen Kante desselben, welche der Aequatorialebene parallel und am weitesten von ihr entfernt war, berührend, aufstand, 352$^{gr.}$, und dieses Gewicht änderte sich, während der ganzen Zeit der Beobachtung nicht um mehr als ein, höchstens zwei Grammen.

Die fragliche Bestimmung kann in doppelter Weise gemacht werden. Wenn allmälig immer mehr Gewicht zugelegt wird, bis endlich der kleine Eisencylinder abreiſst, so trägt der Magnet dasselbe Gewicht, das er vor dem Abreiſsen zu tragen im Stande war, nun nicht mehr, wenn es mit einem Male angehängt wird. Um die Stärke des Magnetismus zu constatiren, können wir das erstere, einer allmäligen Belastung entsprechende, Gewicht, oder auch dasjenige Gewicht nehmen, das er unmittelbar trägt. Ich wähle das erstere, weil es eine genauere Bestimmung zuläſst. In dem obigen Beispiele beträgt der Unterschied der beiden Be-

stimmungen einige Grammen, der mögliche Fehler in der ersten Bestimmungsweise höchstens ein Paar Decigrammen [1]).

11) In den verschiedenen Punkten der beiden angenäherten Halbanker wächst, in Folge der polarischen Induction, die Intensität des Magnetismus keineswegs in gleichem Verhältnisse bei zunehmender Stromstärke. Wenn sich's daher nicht darum handelt, überhaupt zu constatiren, ob die magnetische Anziehung dieselbe bleibe, sondern auch die Kräfte, die zum Abziehen des Uhrglases von den beiden Halbankern nothwendig sind, mit Rücksicht auf geringere Schwankungen in der Stromstärke, zu *corrigiren*, so können wir das in der vorigen Nummer entwickelte Verfahren nicht mehr anwenden. Dann müssen wir, statt des kleinen zugespitzten Eisencylinders ein mit irgend einer magnetischen Substanz angefülltes Uhrglas, demjenigen möglichst gleich, in welches die übrigen in Beziehung auf Magnetismus zu prüfenden Substanzen gebracht werden, nehmen und dasselbe an der Wage von Zeit zu Zeit in ganz gleicher Weise von den beiden Halbankern abziehen lassen. Die hierzu erforderlichen Gewichte geben offenbar ein Maaſs für die Intensität des bei den fraglichen Versuchen wirkenden Magnetismus; wir können dieselbe offenbar diesen Gewichten proportional setzen, und sie, bei Schwankungen der Stromstärke, hiernach corrigiren.

Die Nothwendigkeit für die neue Bestimmungsweise ergiebt sich aus den nachstehenden Abwägungen, die zu diesem Ende vorgenommen wurden. Es wurde einmal unter denselben Bedingungen als in der vorigen Nummer, die

1) Hr. vom Kolke hat in seiner eben erschienenen Inaugural-Dissertation: *De nova magnetismi intensitatem metiendi methodo ac de rebus quibusdem hoc methodo inventis*, dieses Verfahren angewandt, um die Vertheilung des Magnetismus in den Polflächen des groſsen Elektromagneten, in aufgelegten Ankern, in Stahlstäben, numerisch zu bestimmen, den Einfluſs der inducirenden Wirkung gleichnamiger und ungleichnamiger Pole zu messen, und ist, nach meiner Meinung, zu Resultaten gelangt, die vor den nach andern Methoden, namentlich der Coulomb'schen bei Stahlmagneten, zu erhaltenden entschieden den Vorzug verdienen.

Kraft bestimmt, die zum Abreiſsen des kleinen Eisencylinders nöthig war, und das andere Mal die Kraft, mit welcher ein Uhrglas mit der Schmalzmischung III, in welcher auf 1000 Theile Schmalz 16 Theile Eisen kommen, auf die beiden genäherten Halbanker gesetzt, von diesen festgehalten wurde. Indem nach einander zur Hervorrufung des Magnetismus 1 bis 4 frischgefüllte Tröge angewandt wurden, ergaben sich die nachstehenden Resultate:

Anzahl der Tröge.	Anziehung des Cylinders.	Anziehung des Uhrglases.
1	$100^{gr.}$,4	$15^{gr.}$,46
2	178 ,9	34 ,15
3	239 ,6	50 ,15
4	294 ,8	60 ,40.

12) Die Tragkraft eines Magneten ist ein ganz unbestimmter Begriff, vorzüglich aus dem Grunde, weil die Masse des getragenen Ankers hierbei von dem entschiedensten Einflusse ist, und bei verschiedener Masse diese Tragkraft auf das hundert- und tausendfache gesteigert werden kann. Und wie sollten wir diese Masse bei verschiedenen Magneten zur Vergleichung ihrer Tragkraft bestimmen? So lange ferner die in dem Eisen des Ankers oder überhaupt dem angezogenen Körper hervorgerufene magnetische Polarität rückwärts auf die Verstärkung des Elektromagneten wirkt, so lange endlich ein Theil des angezogenen Körpers auf die andern, Magnetismus erregend, einwirkt, so lange kann von einer *Vergleichung* der Intensität der Kräfte, mit welchen der Magnet anziehend auf verschiedene magnetische Substanzen wirkt, nicht die Rede seyn. Ich glaube aber, wir können nach dem Vorstehenden unbedenklich annehmen, daſs die fraglichen störenden Wirkungen dann nicht vorhanden sind, wenn Eisen oder Nickel, fein zertheilt, in einer gegen den Magneten wenig empfindlichen Substanz, wie Schmalz, gleichmäſsig *in nicht zu groſser* Menge vertheilt ist, oder wenn wir die Lösung eines Eisen- oder Nickelsalzes nehmen. Ich halte mich für berechtigt anzunehmen, *daſs dann die Anziehung der ganzen Masse der Summe der-*

jenigen Anziehungen gleich ist, welche, wenn wir diese Masse beliebig theilen, der Magnet auf diese Theile einzeln ausüben würde, auch dann, wenn die andern Theile nicht da wären.

Aber auch dann noch würde unsere Bestimmungsweise der *relativen* magnetischen Intensität verschiedener Substanzen ihre volle Geltung behalten, wenn die Wirkung der sich gegenseitig inducirenden Theile der angezogenen Masse nicht verschwände, sondern bei gleichem Volum und gleicher Begränzung derjenigen Kraft, mit welcher der Magnet die verschiedenen Substanzen anzieht, proportional ist.

13) Daſs die Anziehung einer compacten Eisenmasse durch einen Magneten nicht die Summe derjenigen Anziehungen ist, die von dem Magneten auf die einzelnen Theile der Masse ausgeht, sondern *daſs noch störende Inductionswirkungen hinzukommen,* davon können wir uns leicht durch einen einfachen Versuch überzeugen. Setzen wir nämlich einen Eisenstab auf den Pol eines Magneten auf, so gehört ein gewisses Gewicht A dazu, um denselben abzuziehen. Zerschneiden wir dann den Stab in zwei Theile, setzen den unteren Theil gerade wie früher auf den Pol, den oberen Theil aber auf irgend eine nicht magnetische Unterlage, die ihn in dem früheren Abstande vom Pole hält, so können wir wiederum durch die Wage zwei Gewichte, B und C, bestimmen, die zum Abreiſsen der beiden Theile nothwendig sind. Wir finden dann:

$$A > B + C.$$

Durch die Induction der beiden Theile auf einander wird hier also die Anziehung *verstärkt.*

14) Unsere Auffassungsweise gestattet uns in jedem vorliegenden Falle *die störenden Inductionswirkungen* zu bestimmen.

Ich hatte zur Messung stärkerer Anziehungen eine uhrglasförmige Schale von Messing anfertigen und den oberen Rand derselben abschleifen lassen, so daſs dieselbe mit Flüssigkeiten und Pulvern, gerade wie das oben beschriebene Uhrglas, gefüllt werden konnte. In das Innere des-

selben paſste genau ein massives Eisenstück, das fortgenommen und durch andere Substanzen, für unsere Zwecke durch fein zertheiltes Eisen und durch eine Schmalzmischung, in welcher auf 25 Theile Schmalz ein Theil dieses Eisenstaubes kam, ersetzt werden konnte. Die Ajustirung war wie bisher, der Abstand der schweren abgerundeten Anker 6^{mm}, nur wurde die Schale nicht unmittelbar auf die Anker aufgesetzt, sondern, um die Kraft zu schwächen, wurde zuerst eine 4^{mm} dicke Glastafel über die Anker gelegt und von daher die Schale abgezogen. Der Magnetismus wurde durch ein Grove'sches Element, mit einmal gebrauchter Salpetersäure, hervorgerufen. Es ergab sich:

I.	Gewicht des Eisens in der Schale	$81^{gr.}$,0
	Anziehung desselben	2187 ,5
II.	Gewicht des Eisenstaubes in der Schale	32 ,85
	Anziehung desselben	996 ,0
III.	Gewicht der Schmalzmischung in der Schale	10 ,00
	Anziehung derselben	12 ,80

Die Anziehung der Schale selbst mit Glasdeckel, die $8^{gr.}$,36 betrug, ist überall bereits in Abzug gebracht worden.

Wenn wir hiernach die Anziehung berechnen, die *ein* Gramm Eisen bei den drei verschiedenen Abwägungen erfährt, so finden wir

I.	für das massive Eisenstück	$27^{gr.}$,00
II.	für den Eisenstaub	30 ,32
III.	für denselben in der Schmalzmischung	33 ,28.

Wir sehen hieraus, daſs die störende Inductionswirkung die auf die Eisenmolecule stattfindende Totalanziehung *vermindert*. Wenn wir annehmen, daſs eine solche störende Wirkung in dem Falle der Schmalzmischung verschwindet, was annäherungsweise wenigstens richtig ist, so betrüge die Anziehung des Eisenstückes und des Eisenstaubes, abgesehen von der störenden Inductionswirkung, so wie sie unmittelbar von dem Elektromagneten herrührt, und wie wir sie als *Normalanziehung* bezeichnen wollen, bezüglich:

$2795^{gr.}$,68 $1114^{gr.}$,25,

Digitized by Google

mithin kommt auf die störende Inductionswirkung bezüglich

$-608^{gr.},18 \qquad -118^{gr.},25.$

Es beträgt dieſs, wenn wir die Normalanziehung der Einheit gleichsetzen, bezüglich

0,186 0,089.

15) In dem Beispiele der 13. Nummer *verstärkt* die störende Inductionswirkung die Normalanziehung; in dem Beispiele der vorigen Nummer *schwächt* sie dieselbe. Wenn wir in diesem letzteren Falle, statt von den beiden Halbankern die Schale von einer einzigen Polfläche abgezogen hätten, so würden wir, umgekehrt, eine störende Inductionswirkung erhalten haben, die die Normalanziehung *vermehrt* hätte. Der Versuch bestätigt dieſs augenscheinlich; ich theile indeſs keine Zahlen mit, weil die *genaue* Abwägung, störender Einflüsse wegen, mit einiger Schwierigkeit verbunden ist.

Denken wir uns auf demselben Pole zwei Eisenstäbe auf einander aufgesetzt, so werden, in Folge der ursprünglichen Einwirkung des Elektromagneten, an der Berührungsstelle beider ungleichnamige Pole hervorgerufen, die *sich gegenseitig verstärken*. Werden hingegen zwei Stäbe, von einem Pole zum andern, eine Brücke bildend, auf einander gelegt, so werden in den beiden Stäben in Folge der ursprünglichen Einwirkung gleichnamige Pole an den entsprechenden Enden hervorgerufen: und diese Pole *schwächen sich* durch ihre gegenseitige Einwirkung. Während also in dem ersten Falle die störende Inductionswirkung den im Eisen hervorgerufenen Magnetismus nothwendig verstärkt, muſs sie denselben im zweiten Falle schwächen.

Auf diese Weise scheint sich Alles vollständig zu erklären [1]).

1) Es ist hiernach allerdings sehr wahrscheinlich, daſs bei den Schmalzversuchen der 9. Nummer die auf die erste Schmalzmischung kommende Differenz zum Theil wirklich von einer störenden Inductionswirkung herrühre.

§. 2.
Vergleichung der Intensität des Magnetismus verschiedener Substanzen.

16) Unsere Bestimmungsweise besteht nach dem vorigen Paragraphen darin, daſs wir in denselben Raum, in ein durch einen Deckel abgeschlossenes Uhrglas, verschiedene magnetische Substanzen bringen: dann ist, bei constanter Stromstärke, die Kraft, mit welcher diese Substanzen von dem Elektromagnet angezogen werden, das relative Maaſs für ihren Magnetismus. Dividiren wir dasselbe durch das Gewicht der Substanzen, so ergeben sich Zahlen, die die relativen Intensitäten des Magnetismus dieser Substanzen *bei gleichem Gewichte* darstellen.

Wir befinden uns hier auf einem neuen Felde physikalischer Untersuchungen, wo eine Menge von Fragen uns entgegentreten, deren Beantwortung von mehrseitigem Interesse ist, Fragen, die zum Theil tief in das Wesen der Chemie eingreifen. Ich konnte mir bis jetzt nur reines Nikkeloxyd, nicht aber reines Nickel selbst, und die andern, auſser dem Eisen, magnetischen Metalle verschaffen. Meine Untersuchungen muſsten sich also zunächst auf Eisen und seine chemischen Verbindungen beschränken. In welchem Verhältnisse wird die ursprüngliche magnetische Kraft des Eisens geschwächt, wenn zu demselben Sauerstoff getreten ist, um Oxyd zu bilden? wieviel, wenn in dem Hydrat zu dem Oxyd auch noch Wasser getreten ist? wenn das Oxyd mit verschiedenen Säuren zu Salzen sich verbunden hat? wenn diese Salze in Wasser aufgelöst sind? Wie verhalten sich die Oxydsalze zu den Oxydulsalzen? Wie muſs ein eisenhaltiges Salz chemisch zusammengesetzt seyn, wenn es aufhören soll magnetisch zu seyn?

17) Ich werde zuerst die Resultate zweier Versuchsreihen mittheilen, die wir in eine einzige zusammenziehen können, weil der durch sechs Grove'sche Tröge erregte Elektromagnetismus beidesmal gleich stark war und nur sehr geringe Schwankungen machte. Die Abwägungen wurden erst vorgenommen, nachdem beidemal die Kette einige Zeit hindurch

durch gewirkt hatte, und nach jeder Abwägung wurde dieselbe geöffnet.

Die *erste* Versuchsreihe bezog sich auf Lösungen von Eisensalzen in Wasser. Ich nahm 1) salpetersaures Eisenoxyd, dadurch bereitet, daſs auf das unten durch II bezeichnete Eisenoxyd, im Ueberschuſs, concentrirte Salpetersäure gegossen wurde; 2) salzsaures Eisenoxyd aus demselben Oxyde mit concentrirter Salzsäure bereitet; 3) trocknes neutrales schwefelsaures Eisenoxyd aus dem chemischen Laboratorium, das sich sehr langsam in Wasser aufgelöst hatte; 4) und 5) salzsaures und schwefelsaures Eisenoxydul, am Morgen der Versuche durch Aufgieſsen von Salzsäure und Schwefelsäure auf fein zertheiltes Eisen dargestellt. Sämmtliche Lösungen, mit Ausnahme der letzten, waren gesättigt. Das in der zweiten Nummer beschriebene Uhrglas wurde nach einander mit den verschiedenen Lösungen gefüllt, und später der Eisengehalt derjenigen Menge jeder dieser Lösungen, die zu dem Versuche angewandt worden war, bestimmt. Die Anziehung der Lösungen durch den Elektromagneten wurde mit der Anziehung einer Schmalzmischung, in der auf 100 Gewichtstheile Schmalz 2 Gewichtstheile Eisen kommen, verglichen.

Mit derselben Mischung wurden in der *zweiten* Versuchsreihe zunächst verschiedene Eisenoxyde verglichen, das erste (I) im chemischen Laboratorium, das zweite (II) in der hiesigen chemischen Fabrik für diese Absicht besonders dargestellt, das dritte war faseriger Rotheisenstein (nierenförmig), das vierte ein schöner Eisenglanzkrystall von Elba; dann drei Eisenoxydhydrate, erstens dasjenige, aus welchem das Oxyd I dargestellt worden ist, und das nach directer Bestimmung 24,24 Proc. Wasser enthielt, zweitens Brauneisenstein und drittens künstlicher Blutstein, der nach einer späteren Bestimmung 11,55 Proc. Wasser enthielt; ferner ein schöner Krystall von Schwefelkies, endlich Nickeloxydul und Nickeloxydulhydrat, letzteres nach einer ungefähren Bestimmung 24,75 Proc. Wasser enthaltend. Alle diese Körper wurden fein gepulvert und möglichst gleich-

mäſsig zusammengedrückt in das Uhrglas gebracht und ihr Gewicht bestimmt. Die beiden Eisenoxyde, der Rotheisenstein und das Nickeloxydul wurden, nachdem sie gepulvert worden waren, unmittelbar vorher bei einer Temperatur von 100° C. ausgetrocknet.

18) Die erlangten Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die *erste* Columne *A* enthält die unmittelbar bestimmten Gewichte der verschiedenen untersuchten Substanzen, die *zweite B* die Menge des in denselben enthaltenen Metalls. Für die fünf Lösungen sind diese Mengen durch die chemische Analyse bestimmt worden, für die übrigen Metallverbindungen berechnet. Die *dritte* Columne *C* enthält die Totalanziehung der untersuchten Substanzen; hierbei ist jedesmal von dem Gewichte, durch welches das gefüllte Uhrglas abriſs, $0^{gr},41$, nämlich dasjenige Gewicht, durch welches das leere Uhrglas abriſs, abgezogen. Die *vierte* Columne *D* giebt den Quotienten, den man erhält, wenn man die Totalanziehung durch das Gewicht der Substanz dividirt, also das relative Maaſs des Magnetismus der Substanz bei gleichem Gewichte. Die *fünfte* Columne *E* giebt das relative Maaſs des Magnetismus des Eisens oder Nickels in den verschiedenen chemischen Verbindungen. Für die festen Stoffe ergiebt sich dasselbe unmittelbar, indem man die Totalanziehung durch das Gewicht des Metalls in denselben dividirt, bei den Lösungen ist hier aber, indem wir auf den Diamagnetismus des Wassers in denselben Rücksicht nehmen, zuvor noch eine kleine Correction in der Totalanziehung *C* zu machen. Statt aber, ähnlich wie in der achten Nummer, in jeder Lösung die Menge des Wassers und die entsprechende diamagnetische Abstoſsung zu berechnen, wollen wir hier, der Einfachheit wegen, annäherungsweise die Totalanziehung jeder dieser Lösungen um $0^{gr.},1$ vermehren.

Digitized by Google

	A.	B [1]).	C.	D.	E.
Salpeters. Eisenoxyd. Lösung	14gr.,55	1gr.,212	2gr.,502	0,172	2,064
Salzsaures Eisenoxyd -	16 ,475	2 ,213	8 ,240	0,500	3,723
Schwefelsaur. Eisenoxyd -	18 ,25	2 ,243	5 ,335	0,292	2,379
Salzsaures Eisenoxydul -	16 ,535	2 ,825	7 ,095	0,429	2,501
Schwefels. Eisenoxydul -	—	0 ,445	1 ,350	—	3,034
Schmalzmischung. 50 : 1	8 ,225	0 ,161	82 ,37	—	510,74
Eisenoxyd I. Gepulvert	12 ,188	8 ,532	31 ,210	2,561	3,658
Eisenoxyd II. -	14 ,825	10 ,377	21 ,690	1,463	2,090
Rotheisenstein -	28 ,55	19 ,985	19 ,596	0,686	0,981
Eisenglanz -	33 ,72	23 ,604	91 ,755	2,721	3,887
Eisenoxydhydrat -	16 ,50	8 ,750	13 ,238	0,800	1,513
Brauneisenstein -	22 ,70	—	8 ,240	0,363	—
Künstl. Blutstein -	12 ,45	7 ,708	9 ,618	0,773	1,233
Schwefeleisen -	25 ,22	11 ,770	19 ,417	0,770	1,650
Nickeloxydul -	14 ,65	11 ,531	2 ,630	0,180	0,228
Nickeloxydulhydrat -	11 ,125	6 ,574	6 ,055	0,544	0,921

19) Bei einem vorläufigen Versuche war der Magnetismus von vier der obigen Substanzen bereits früher schon mit dem Magnetismus des Eisens verglichen worden. Zur Controle über die Genauigkeit der Methode setze ich, um die neueren Resultate mit den älteren vergleichen zu können, diese hierher, wobei ich mich indeſs in der nachfolgenden Tafel auf die Columnen *A*, *C* und *D* beschränke.

	A.	C.	D.
Schmalzmischung 25 : 1	11gr.,57	232gr.,14	521,75
Eisenoxyd II. Gepulvert	15 ,12	22 ,94	1,517
Rotheisenstein. -	28 ,07	19 ,52	0,696
Eisenglanz -	34 ,17	91 ,20	2,669
Brauneisenstein -	24 ,79	9 ,37	0,378

20) Früher noch hatte ich, bei geringerer Stromstärke, den Magnetismus des Eisenoxydhydrats der Tabelle der achtzehn-

1) Die Gewichte der aus den fünf Lösungen, in der angeführten Reihenfolge, erhaltenen Oxydmengen betrugen:

1gr.,731
3 ,162
3 ,204
4 ,036
0 ,636.

Ich verdanke diese Bestimmungen, so wie die in der Note zur zwei und zwanzigsten Nummer angeführten, der Güte des Hrn. D. Brandis.

ten Nummer mit dem Magnetismus des *durch starkes Glühen in einem Ofen* daraus dargestellten Oxyds, das ich durch III bezeichnen will, verglichen, und eben so mit dem Magnetismus des damit zugleich bereiteten neutralen schwefelsauren Eisenoxyds, als Pulver, das hernach in Wasser aufgelöst wurde. Aus demselben Hydrate wurde später das Oxyd I dargestellt. In der nachstehenden Tafel sind die erlangten Resultate enthalten:

	A.	*C.*	*D.*
Eisenoxydhydrat	$14^{gr.},47$	$7^{gr.},94$	0,534
Eisenoxyd III	12 ,35	650 ,68	52,687
Schwefelsaures Eisenoxyd	13 ,10	4 ,95	0,379

21) Da nach der Tafel der vorletzten Nummer das relative magnetische Verhalten des *Nickeloxyduls* und seines *Hydrats*, nach den bisherigen Begriffen über Magnetismus, befremdend erschien, so wurde es später nochmals einer besonderen Prüfung unterworfen. Bei dieser ergab sich, unter Anwendung von sechs Trögen und desselben Uhrglases:

	A.	*C.*	*D.*
Nickeloxyd. Gepulvert	$14^{gr.},96$	$2^{gr.},58$	0,173
Nickeloxydhydrat –	11 ,07	6 ,00	0,542

Aus den früheren Versuchen erhält man für das Verhältniſs des Magnetismus des Nickeloxyduls und seines Hydrats:

$$\tfrac{544}{180} = 3{,}017,$$

jetzt finden wir für dasselbe:

$$\tfrac{542}{173} = 3{,}132.$$

Diese Zahlen stimmen hinreichend überein.

Obgleich das Oxydul aus dem Hydrate dargestellt worden war, so schien es mir doch wünschenswerth, *dasselbe* Hydrat, das zu den Versuchen gedient hatte, in Oxyd zu verwandeln und dann zu prüfen. Die obigen $11^{gr.},07$ wurden, gleich nach Bestimmung ihres Magnetismus, in einem Platintiegel längere Zeit geglüht, wonach das Gewicht auf $8^{gr.},38$ sich reducirte. Das so erhaltene Oxydul wurde in

dasselbe Uhrglas gebracht, das nun nicht mehr ganz voll wurde; es erfuhr eine Anziehung von 2gr.,94, obgleich, wenn in dem Hydrate das Oxydul das einzige magnetisch Wirksame ist, diese Anziehung 6gr. überstiegen haben müſste, weil das Oxydul nun dem Magnete durchschnittlich näher gerückt war.

Die Anziehung des frisch bereiteten Nickeloxyduls übersteigt indeſs die Anziehung des ursprünglichen: vielleicht weil die Forttreibung des Wassers doch noch nicht vollständig war.

22) Endlich wurde noch eine dritte Versuchsreihe gemacht, deren Resultate ich in folgender, der früheren entsprechenden, Tabelle zusammenstelle. Der Magnetismus wurde auch hier durch sechs Grove'sche Tröge hervorgerufen.

	A.	*B* [1]).	*C.*	*D.*	*E.*
1 Theil Eisen 25 Th. Schmalz	10gr.,850	—	210gr.,866	—	505,300
1 Th. Magneteisenstein 25 Th. Schmalz	11 ,000	—	86 ,135	203,592	—
Graubraunstein, vor dem Glühen, gepulvert	23 ,901	—	8 ,470	0,354	—
Graubraunstein, nach d. Glühen, gepulvert	22 ,869	—	18 ,570	0,812	—
Eisenvitriolkrystalle, gepulv.	15 ,978	—	6 ,300	0,394	—
Salpetersaures Nickeloxydul. Lösung	—	1,377	1 ,450	—	1,053
Salzsaur. Nickeloxydul. Lösung	—	1,671	1 ,830	—	1,095

Die Anziehung des leeren Uhrglases, des früheren mit einem andern aufgeschliffenen Glasdeckel, zugleich mit diesem und dem Messingring, betrug:

0gr.,375

und wenn es mit bloſsem Schmalze gefüllt war:

0gr.,240.

Von den durch die unmittelbaren Abwägungen erhaltenen

1) Die Gewichte der aus den beiden Lösungen erhaltenen Mengen von Nickeloxydul waren bezüglich

1gr.,751
2 ,123.

Anziehungen ist in der dritten Columne, bei den Schmalzmischungen die letztere, bei den gepulverten Substanzen die erste Zahl abgezogen worden; bei den Lösungen, mit Rücksicht auf den Diamagnetismus des Wassers annäherungsweise:

0$^{gr.}$,275.

Die in der Columne *D* angegebene Anziehung bezieht sich in dem Falle des (möglichst fein gepulverten) Magneteisensteins, auf diesen, abgesehen vom beigemischten Schmalze.

Der Graubraunstein bestand aus sehr schönen gepulverten Krystallen, in welchen kein Eisen durch Blutlaugensalz nachweisbar war. Er schien, der bekannten Analyse entsprechend, reines Manganoxydhydrat zu seyn. Unmittelbar nach dem Versuche wurde er über der Spirituslampe stark geglüht, um ihm sein Hydratwasser zu nehmen. 9$^{gr.}$,388 verloren hierbei an Gewicht 1,164. Der einem Atom Wasser entsprechende Gewichtsverlust hätte genau 10 Proc. betragen, der eben gefundene beträgt 12,40 Proc. Es stimmt dieses recht gut mit der Angabe des Hrn. Berzelius, daſs Manganoxydhydrat durch Glühen sich in Manganoxydoxydul umwandelt, was 13,2 Proc. Verlust erfordern würde. Da das Glühen zwischen den Abwägungen an denselben Mengen erfolgen muſste, so konnte dasselbe nicht ganz vollständig seyn.

Die Eisenvitriolkrystalle wurden unmittelbar vor dem Versuche aus der Lösung, in der sie sich gebildet hatten, herausgenommen, an der Luft auf Flieſspapier eine halbe Stunde getrocknet und dann gepulvert. Das Pulver wurde, feucht wie es war, in das Uhrglas gebracht, wobei von dem Wasser, das die Krystalle enthielten, nur sehr wenig fortgegangen seyn konnte.

Die Nickelsalzlösungen wurden für die Versuche aus dem früher untersuchten Nickeloxydhydrat durch Auflösen in den Säuren bereitet.

23) Aus den vorstehenden beiden Tafeln habe ich die folgende übersichtliche Zusammenstellung für die Verglei-

chung der Intensität des Magnetismus verschiedener Substanzen, sowohl für sich, als auch in chemischer Verbindung mit andern berechnet, und hierbei die Intensität des Magnetismus des Eisens gleich 100 000 gesetzt.

Uebersichtliche Zusammenstellung.

1)	Eisen	100 000
2)	Magneteisenstein	40 227
3)	Eisenoxyd I	500
4)	- - II	286
5)	Rotheisenstein	134
6)	Eisenglanz	533
7)	Eisenoxydhydrat	156
8)	Brauneisenstein	71
9)	Künstlicher Blutstein	151
10)	Trocknes schwefelsaures Eisenoxyd	111
11)	Eisenvitriol	78
12)	Gesättigte Lösung von salpeters. Eisenoxyd	34
13)	- - - - salzsaur. Eisenoxyd	98
14)	- - - - schwefels. Eisenoxyd	58
15)	- - - - salzsaur. Eisenoxydul	84
16)	Eisenvitriol in seiner Lösung	126
17)	Schwefelsaures Eisenoxydul im Eisenvitriol	142
18)	Salpetersaur. Eisenoxyd in seiner Lösung	95
19)	Salzsaures Eisenoxyd - -	224
20)	Schwefelsaur. Eisenoxyd - -	133
21)	Salzsaures Eisenoxydul - -	190
22)	Schwefelsaures Eisenoxydul	219
23)	Eisenchlorid in der Lösung	254
24)	Eisenchlorür - -	216
25)	Eisenkies	150
26)	Eisenoxydul in der salzsauren Lösung	381
27)	- - - - schwefelsauren Lösung	462
28)	Eisenoxyd im Hydrate	206
29)	- - - Blutstein	168
30)	- - in der salpetersauren Lösung	287
31)	- - - - salzsauren Lösung	516

32)	Eisenoxyd in der schwefelsauren Lösung	332
33)	Eisen im Magneteisenstein	55552
34)	- - Oxyd I	714
35)	- - Oxyd II	409
36)	- - Rotheisenstein	191
37)	- - Eisenglanz	761
38)	- - Eisenoxydhydrat	296
39)	- - Blutstein	240
40)	- - Schwefelkies	321
41)	- - schwefelsauren Eisenoxyd . .	349
42)	- - Eisenvitriol	385
43)	- in der Lösung v. salpeters. Eisenoxyd	410
44)	- - - - - salzsaurem - -	737
45)	- - - - - schwefels. - -	474
46)	- - - - - salzs. Eisenoxydul	490
47)	- - - - - schwefels. - -	594
48)	Nickeloxydul	35
49)	Nickeloxydulhydrat	106
50)	Salpeters. Nickeloxydul in seiner Lösung	65
51)	Salzsaur. Nickeloxydul - - -	100
52)	Nickelchlorür in derselben	111
53)	Nickeloxydul im Hydrat	142
54)	Nickeloxydul in der salpetersauren Lösung	164
55)	Nickeloxydul in der salzsauren Lösung .	171
56)	Nickel im Oxydul	45
57)	- - Oxydulhydrat	180
58)	- in der salpetersauren Lösung . .	208
59)	- - - salzsauren Lösung	217
60)	Manganoxydhydrat	70
61)	Manganoxydoxydul	167
62)	Manganoxyd im Hydrat	78
63)	Mangan im Oxydhydrat	112
64)	- - - Oxydoxydul	232

24) Reduciren wir in gleicher Weise die Resultate der Tabelle der neunzehnten Nummer und stellen dieselben mit den entsprechenden, die wir vorstehend erlangt haben, zusammen, so kommt:

	I.	II.
Eisen	100 000	100 000
Eisenoxyd II	286	289
Rotheisenstein	134	133,5
Eisenglanz . .	533	512
Brauneisenstein	71	72

Die Uebereinstimmung der unter verschiedenen Umständen angestellten Beobachtungen läſst, wenn wir den Eisenglanz ausnehmen, nichts zu wünschen übrig. Bei Pulvern liegt eine Fehlerquelle in der ungleichen Zusammendrückung derselben im Uhrglase, und da wohl nicht anzunehmen ist, daſs während zweier Monate, während welcher der gepulverte Eisenglanz der Luft ausgesetzt war, derselbe eine chemische Aenderung erlitten habe, so bin ich geneigt die Differenz in jener Fehlerquelle zu suchen.

25) Während das Eisen, für sich, so stark magnetisch ist, verliert es in den meisten chemischen Verbindungen seinen Magnetismus in einem so hohen Grade, daſs diese bis auf die neuste Zeit, als dem Magnete *nicht* folgend, als *nicht magnetisch* angesehen wurden. Zu untersuchen, wie sich das *Eisenoxydul* verhalte, war mir bisher nicht vergönnt; auch nicht *genau zu bestimmen, in welchem Verhältniſs die Intensität des Magnetismus des Eisens im reinen Oxyde geschwächt werde.* Je nachdem ich verschiedene der in der Natur vorkommenden und in den Laboratorien bereiteten Eisenoxyde nahm, ergaben sich ganz verschiedene Resultate.

Man könnte denken, daſs die verschiedene Intensität des Magnetismus bei den verschiedenen Eisenoxyden mit dem sehr verschiedenen Aussehen, und also dem entsprechenden sehr verschiedenen Molecularzustande, unter dem sich das Eisenoxyd in der Natur sowohl, als in den Laboratorien bildet, zusammenhinge. Ohne hierüber entschieden absprechen zu wollen, scheint mir indeſs bis jetzt die andere Annahme mehr begründet, daſs die verschiedene Intensität des Magnetismus von einer Beimischung von Oxydul herrühre. Das erste Eisenoxyd, das ich untersucht und in der ein und zwanzigsten Nummer durch III bezeichnet

habe, war aus dem Hydrate, das in der Tabelle der achtzehnten Nummer vorkommt, durch starkes Glühen in einem Ofen dargestellt worden; es zeigte sich so stark magnetisch, daſs es von einem sehr schwachen Magnete getragen wurde. Verglichen mit dem Hydrate fand es sich fast hundert Mal stärker magnetisch, und demnach ergab sich für die Intensität seines Magnetismus:

15204.

Offenbar ist diesem Oxyd eine namhafte Menge von *Oxydul* beigemischt. Hiernach glaube ich auch voraussetzen zu können, daſs das Oxyd I, dessen Magnetismus gleich 500, nicht frei von Oxydul ist, und mehr davon enthält als das Oxyd II. Welche Zahl dem reinen Oxyde entspricht, wage ich, nach den vorliegenden Daten, noch nicht zu bestimmen. Der Rotheisenstein ist viel schwächer magnetisch als der Eisenglanz; der von mir untersuchte ist einer chemischen Analyse nicht unterworfen worden; wenn er chemisch rein wäre (er enthielt kein Hydratwasser) so würde ich 134 annäherungsweise für den Magnetismus des Oxyds halten.

Wollten wir aus dem Magnetismus des in dem chemischen Laboratorium bereiteten Eisenoxydhydrats, für den wir 156 gefunden, den Magnetismus des Eisenoxyds in der Voraussetzung ableiten, daſs das in dem Hydrate zu dem Oxyde hinzukommende Wasser keinen Einfluſs auf den Magnetismus desselben habe, so erhielten wir die Zahl 206, die gegen die letzte Annahme, daſs der Rotheisenstein den normalen Magnetismus habe, zu groſs wäre. Aber die gemachte Voraussetzung ist durch nichts begründet, und beide Zahlen würden nicht im Widerspruche stehen, wenn (analog wie beim Nickel, nur nicht in demselben Maaſse) das im Hydrate hinzukommende Wasser den Magnetismus des Oxyds (Oxyduls) erhöhte.

26) Der starke Magnetismus des Magneteisensteins ist in mehr als einer Beziehung merkwürdig. Der von mir untersuchte, den ich durch die Güte des Hrn. Geheimerath Nöggerath nebst anderen Mineralien aus den Poppels-

dorfer Sammlungen erhalten habe, war aus Schweden, und angeblich reines Oxydoxydul, also annähernd 31 Proc. Eisenoxydul und 69 Proc. Eisenoxyd enthaltend. Wollten wir denselben als ein mechanisches Gemenge von Eisenoxyd mit Eisenoxydul betrachten, so erhielten wir für den Magnetismus des Oxyds in dem Gemenge:

$$69 . 1,34 = 92,$$

mithin, wenn wir diese Zahl von dem Magnetismus des Magneteisensteins abziehen, die Zahl 40135 für den Magnetismus der 31 Proc. Eisenoxydul. Reduciren wir diese Zahl auf die bisherige Gewichtseinheit, so kommt

132694

für den Magnetismus des Oxyduls, der mithin den Magnetismus des Eisens selbst übersteigen würde.

Behandeln wir die vorliegende Frage als eine mathematische Aufgabe, so ergäbe sich ein mehr zu erwartendes Resultat, wenn wir die chemische Formel für Magneteisenstein $(\dot{F} + \ddot{F})$ in die quantitativ gleichbedeutende $(2\dot{F} + \ddot{F})$ verwandelten. Dann enthielte der Magneteisenstein 62,01 Proc. Eisenoxydul, und wenn wir den Magnetismus des hypothetischen $\ddot{F}$ ganz vernachlässigen, ergäbe sich, auf die Gewichtseinheit reducirt, für den Magnetismus des Oxyduls:

64870.

27) Sollen wir andererseits annehmen, dafs im Magneteisenstein aus der chemischen Verbindung eines stark magnetischen Körpers, des Eisenoxyduls, mit einem schwach magnetischen, dem Eisenoxyd, ein Körper hervorgegangen sey, der noch stärker magnetisch ist als der erste?

Ich wage durchaus noch nicht eine Meinung über die Intensität des Magnetismus des Eisenoxyduls auszusprechen.

28) Es ist wohl die natürlichste Annahme, dafs in den meisten Fällen den Oxyden eine kleine Menge von Eisenoxydoxydul beigemengt ist. In dieser Annahme würde zum Beispiel 1 Proc. des letzteren den Magnetismus der übrigen 99 Proc. Oxyd um 402 vermehren, und dann, wenn wir den Magnetismus des Rotheisensteins für das Oxyd zu Grunde legen, als magnetische Intensität

Digitized by Google

sich ergeben, also ganz annäherungsweise die dem Eisenglanze entsprechende. Die Zunahme des Magnetismus in letzterem wäre also durch Beimischung von ungefähr $\frac{1}{3}$ Proc. Eisenoxydul hervorgebracht worden. Es würde dieses in dem ganzen Sauerstoffgehalt nur einen Unterschied von ungefähr $\frac{1}{17}$ Proc. ausmachen, was durch die chemische Analyse wohl schwer zu bestimmen seyn möchte.

29) Unter der gemachten Voraussetzung können wir in jedem Falle die Beimischung des Eisenoxydoxyduls berechnen, wenn wir den Magnetismus des zu untersuchenden Oxyds kennen. Nehmen wir zum Beispiel das stark magnetische Oxyd III, und machen die Voraussetzung, daſs dasselbe aus x Proc. Oxyd und y Proc. Oxydoxydul bestehe, so kommt:

$$x + y = 100$$
$$1{,}34 \,.\, x + 402{,}27 \,.\, y = 15204$$

und hieraus:

$$x = 62{,}41 \quad , \quad y = 37{,}59,$$

wonach:

$$\text{Oxyd} \quad = 88{,}35$$
$$\text{Oxydul} \quad = 11{,}65.$$

30) Die chemische Analyse weist in den Körpern in der Regel unmittelbar nur die Mengen der einfachen Stoffe nach, die Art der näheren Verbindung dieser letzteren nur in Folge einer theoretischen Combination. Was das Eisen insbesondere betrifft, so giebt die magnetische Bestimmung auch über den letzteren Punkt unmittelbaren Aufschluſs. Turmalin, Staurolith, Basalt, die, zwischen den Magnetpolen aufgehängt, auch in der stärksten magnetischen Flüssigkeit nicht aufhören magnetisch sich zu verhalten, könnten diesen Magnetismus nicht haben, wenn die verhältniſsmäſsig kleine Menge von Eisen, das sie enthalten, ihnen als Oxyd beigemengt wäre.

Wir werden im folgenden Paragraphen, wenigstens an einem auffallenden Beispiele, zeigen, wie bedeutende Eisenmengen (bis 12 Proc. ausmachend) in bestimmter chemi-

Digitized by Google

ſcher Verbindung ihren Magnetismus ganz verlieren können. Hier kann der Elektromagnet das Vorhandenseyn des Eisens nicht mehr nachweisen, dieses Vorhandenseyn aber vorausgesetzt, die Art der Verbindung, in der es vorkommt.

31) Der groſse Unterschied, der in dem magnetischen Verhalten zwischen Oxyd und Oxydul stattfindet, tritt in den *Salzverbindungen* in gleicher Weise nicht mehr hervor. In der Lösung ist schwefelsaures Eisenoxydul zwar stärker magnetisch als schwefelsaures Eisenoxyd, aber nur in dem Verhältnisse, wie

133 : 219.

In den Haloïdsalzen, die wir untersucht haben, ist das Verhältniſs das umgekehrte. Das salzsaure Eisenoxydul ist schwächer magnetisch als das salzsaure Eisenoxyd, und zwar (in der Lösung) in dem Verhältnisse:

190 : 224,

und eben so ist Eisenchlorür schwächer als Eisenchlorid im Verhältnisse:

216 : 254.

32) *In den Salzlösungen ist durch das Hinzutreten der Säuren zu dem Oxyde der ursprüngliche Magnetismus dieses letzteren nicht geschwächt.*

In dem Falle der Verbindung mit Salpetersäure zeigte sich durchaus keine Aenderung, vorausgesetzt, daſs wir sie mit demjenigen Oxyde zusammenstellen, aus dem sie bereitet worden ist. Die Zahlen, welche den beidesmaligen Magnetismus darstellen, sind 287 und 286. Da aber die letzte Zahl, in Gemäſsheit der vorstehenden Erörterungen (28), muthmaſslich zu groſs ist, so hat der Magnetismus des Oxyds durch das Hinzutreten der Salpetersäure wahrscheinlich zugenommen.

Der Magnetismus des Oxyds ist, in seiner Verbindung mit *Schwefelsäure*, gröſser als in seiner Verbindung mit *Salpetersäure*, in seiner Verbindung mit *Salzsäure* gröſser als in seiner Verbindung mit Schwefelsäure. Das Verhältniſs (in den Lösungen) ist

287 : 332 : 516.

33) Nach der übersichtlichen Zusammenstellung der drei und zwanzigsten Nummer gewinnt der Eisenvitriol an Magnetismus, *wenn er in Wasser aufgelöst wird*, im Verhältniſs

78 : 126.

Dasselbe scheint auch der Fall zu seyn beim wasserfreien schwefelsauren Eisenoxyd. Hier ergiebt sich das Verhältniſs:

111 : 133.

Der Magnetismus des trocknen Salzes ist aus einer früher angestellten Vergleichung mit dem Hydrate (dem in der allgemeinen Uebersicht aufgeführtem), mit dem es zugleich dargestellt worden ist, berechnet. (Siehe die Tafel der zwanzigsten Nummer.)

34) Beim *Nickel* ist, nach der ein und zwanzigsten Nummer, das ganz unerwartete Verhalten mit Sicherheit constatirt, daſs *das Oxydulhydrat viel stärker magnetisch ist, als das Oxydul selbst, indem das hinzutretende Hydratwasser den Magnetismus ungefähr auf das Vierfache verstärkt.*

Uebereinstimmend mit dem Eisen, hat auch, in dem aufgelösten salpetersauren und salzsauren Nickelsalze, die zu dem Oxyde hinzugetretene Säure den Magnetismus desselben vermehrt, und die Salzsäure mehr (doch nicht in gleichem Grade wie beim Eisen) als die Salpetersäure.

35) Das *Mangan* bietet eine merkwürdige Analogie mit dem Eisen dar. Im Falle beider Metalle wage ich darüber noch nicht zu entscheiden, ob das Oxydhydrat, wie im Falle des Nickels, stärker magnetisch sey als das bloſse Oxyd. Eine Uebereinstimmung mit dem Eisen liegt aber darin, *daſs das Oxydoxydul*, welches im Falle des Mangans durch Glühen des Oxydhydrats entsteht, *bedeutend stärker magnetisch ist als das Hydrat und wahrscheinlich auch das Oxyd.*

36) Aus der übersichtlichen Zusammenstellung der drei und zwanzigsten Nummer können wir leicht *den relativen Magnetismus der Atome* der untersuchten Substanzen ableiten. Wenn wir nämlich den relativen Magnetismus des Eisens in den verschiedenen chemischen Verbindungen, *bei*

gleichem Gewichte desselben bestimmt haben, so ist dieſs auch der *relative Magnetismus der Atome dieser Substanzen*, vorausgesetzt, daſs diese nur *ein einziges* Atom Eisen enthalten. Wenn die zusammengesetzten Atome der Verbindungen zwei, drei Atome Eisen enthalten, so müssen wir, um den Magnetismus jener Atome zu finden, die in der Uebersicht gegebenen Zahlen mit zwei, drei multipliciren. So ist zum Beispiel, wenn wir den Magnetismus des Eisenatoms 100 000 setzen, der Magnetismus eines Atoms Eisenvitriols ($\dot{F}e\dddot{S} + 7\dot{H}$) gleich 385, während der eines Atoms schwefelsauren Eisenoxyds ($\dddot{F}\dddot{S}_3$) gleich 2 . 349 = 798 ist.

Die allgemeine Uebersicht giebt ferner etwa für den Magnetismus des Nickels im Nickeloxydul die Zahl 45, und im Nickeloxydulhydrat die Zahl 180. Das Verhältniſs dieser Zahlen ist zugleich auch das Verhältniſs des Magnetismus eines Nickeloxdul-Atoms und des Magnetismus eines Atoms Nickeloxydhydrats. Um diese Zahlen aber mit den auf Eisen und seine Verbindungen sich beziehenden vergleichen zu können, müssen wir dieselben mit $\frac{369,33}{350,53}$, dem Quotienten des Atomgewichts des Eisens in das Atomgewicht des Nickels multipliciren.

Zu demselben Ende müssen wir den Magnetismus des Mangans im Oxydhydrat ($\dddot{M}n + \dot{H}$), wofür die Uebersicht 116 giebt, zuerst des doppelten Manganatoms wegen mit 2 multipliciren, den Magnetismus des Oxydoxyduls ($\dot{M}n + \dddot{M}n$), der gleich 230 bestimmt worden, des dreifachen Manganatoms wegen, mit 3 multipliciren, und dann beidesmal mit $\frac{344,684}{350,527}$, dem Quotienten des Atomgewichts des Eisens in das Atomgewicht des Mangans [1]).

1) Es sind Begriffe, die aus ganz verschiedener Auffassungsweise hervorgegangen sind, wenn wir einmal von dem Magnetismns sprechen, den eine gegebene Eisenmenge in verschiedenen chemischen Verbindungen hat, und das andere Mal von dem Magnetismns der Atome dieser ver-

Digitized by Google

37) Nach der vorigen Nummer ist die folgende Tabelle berechnet, welche den Magnetismus der Atome einiger chemischer Verbindungen des Eisens, Nickels und Mangans angiebt.

schiedenen Verbindungen sprechen. Daſs aber beide Begriffe in genauer Beziehung stehen, ist oben schon ausgesprochen, und wird noch klarer durch das Nachstehende.

Nehmen wir zum Beispiel Eisen und das Eisenoxyd I, so haben wir für das Verhältniſs des Magnetismus dieser Substanzen, bei gleichem Gewichte, wo etwa ein Gramm von beiden gleichmäſsig im Innern des Uhrglases vertheilt ist, nach der Tabelle der drei und zwanzigsten Nummer das Folgende:

$$100\,000 : 500.$$

Um hieraus das Verhältniſs des *Magnetismus der Atome* abzuleiten, müssen wir die obigen Zahlen bezüglich durch die Anzahl der Atome, die in jedem Gramm beider Substanzen enthalten sind, dividiren, oder, was dasselbe ist, mit den bezüglichen Atomgewichten multipliciren. Auf diese Weise kommt im obigen Beispiele:

$$350 \,.\, 100\,000 : 1000 \,.\, 500 = 100\,000 : \tfrac{1000}{350} \,.\, 500.$$

Setzen wir also den Atom-Magnetismus des Eisens wiederum 100 000, so ist derjenige des Oxyds 500, multiplicirt mit dem Atomgewichte desselben und dividirt durch das Atomgewicht des Eisens.

Betrachten wir andererseits eine gegebene Eisenmenge, einmal für sich, das andere Mal im Oxyd, verbunden mit Sauerstoff, so ist die magnetische Anziehung in beiden Fällen eine verschiedene Um den Magnetismus des Gramms Eisen in dem Oxyd zu erhalten, müssen wir offenbar den Magnetismus dieses Oxyds, wofür die Tafel der drei und zwanzigsten Nummer 500 giebt, mit

$$\frac{1000}{n \,.\, 350}$$

multipliciren, wobei n die Anzahl der Eisenatome, die in einem Atome der Verbindung sich finden, hier also 2 bedeutet.

Wir sehen aus diesem Beispiele, daſs der Magnetismus des Eisens, in irgend einer chemischen Verbindung desselben, gleich ist dem Magnetismus der Atome derselben Eisenverbindung, dividirt durch die Anzahl der Eisenatome, die ein Atom dieser Verbindung enthält: vorausgesetzt, daſs wir in beiden Fällen das reine Eisen, für sich, als Vergleichungspunkt nehmen.

1)

	Zusammensetzung.	Magnetismus des Atoms.
1) Eisen	Fe	100 000
2) Magneteisenstein	$\dot{Fe}+\dddot{Fe}$	166 656
3) Eisenoxyd I		1428
4) Eisenoxyd II	$\dddot{Fe}$	818
5) Rotheisenstein		392
6) Eisenglanz		1522
7) Eisenoxydhydrat	$\dddot{Fe}+2\dot{H}$	592
8) Blutstein	$\dddot{Fe}+\dot{H}$	480
9) Schwefelkies	$Fe S_2$	321
10) Schwefelsaures Eisenoxyd	$\dddot{F}\ \dddot{S}_3$	698
11) Eisenvitriol	$\dot{Fe}\dddot{S}+7\dot{H}$	385
12) Nickeloxydul	$\dot{Ni}$	47
13) Nickeloxydulhydrat	$\dot{Ni}+\dot{H}$	190
14) Manganoxydhydrat	$\dddot{Mn}+\dot{H}$	224
15) Manganoxydoxydul	$\dot{Mn}+\dddot{Mn}$	696
In Lösungen.		
1) Schwefelsaures Eisenoxydul	$\dot{Fe}\dddot{S}$	594
2) - - Eisenoxyd	$\dddot{Fe}\dddot{S}_3$	938
3) Salpetersaures Eisenoxyd	$\dddot{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_3$	820
4) Salpetersaures Nickeloxydul	$\dot{Ni}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	219
5) Eisenchlorür	$Fe\,Cl$	490
6) Eisenchlorid	$Fe\,Cl_3$	1474
7) Nickelchlorür	$Ni\,Cl$	229

Ich brauche wohl nicht ausdrücklich hervorzuheben, daſs ich die Zahlen der vorstehenden Tabelle, so wie der früheren, keineswegs als definitiv feststehend betrachte. Sie werden sicherlich eine Correction erhalten, und zwar nicht sowohl wegen der Bestimmungsweise selbst, als wegen der Unsicherheit über die chemische Reinheit der Stoffe, worauf in der Folge bei solchen Bestimmungen hauptsächlich die Aufmerksamkeit zu richten seyn wird.

§. 3.

Vergleichung der Intensität des Diamagnetismus verschiedener Substanzen.

38) Ich theile hier zunächst die Resultate zweier Versuchsreihen mit, die nach dem am Ende der sechsten Nummer entwickelten Verfahren angestellt worden sind. Der Elektro-Magnetismus wurde beidesmal durch eine Kette von 10 Grove'schen Trögen hervorgerufen, und jedesmal ungebrauchte Salpetersäure und eine Mischung von 1 Th. Schwefelsäure auf 12 Th. Wasser (dem Volumen nach) genommen. Das Uhrglas mit dem aufgeschliffenen Deckel von Glas wurde, nach einander, mit den verschiedenen Substanzen gefüllt, und das so gefüllte Uhrglas, wie in der fünften Nummer auf die beiden, ihre abgerundeten Enden einander zukehrenden, Halbanker so aufgesetzt, daſs es jeden derselben nur in einem einzigen Punkte berührte. Bei der Bestimmung der alsdann erfolgenden Anziehung des Uhrglases stieg der Beobachtungsfehler sicher nicht bis auf $0^{\mathrm{gr.}},01$. Bei den festen Körpern wurde das Gewicht derselben jedesmal bestimmt, bei den flüssigen, in der Regel später, das specifische Gewicht.

Bei der ersten Versuchsreihe ergab sich:

Anziehung des leeren Uhrglases mit seinem Deckel und dem Messingringe	$0^{\mathrm{gr.}},49$
Anziehung des Uhrglases angefüllt mit	
1) destillirtem Wasser	0 ,35
2) Alkohol I	0 ,36
3) Schwefeläther	0 ,36
4) Lösung von gelbem Blutlaugensalz	0 ,37
5) Lösung von rothem Blutlaugensalz	0 ,72
6) Phosphor	0 ,245
7) Wismuthoxyd	0 ,43
8) Schwefelblüthe	0 ,39
9) Schwefelsäure	0 ,40.

39) Um die Constanz der Kraft des Magneten zu prüfen, wurde, zwischen den verschiedenen Bestimmungen, Abwägungen eines zweiten mit der Schmalzmischung III (100

Digitized by Google

Schmalz 1,6 Eisen) angefüllten, schon in der elften Nummer erwähnten Uhrglases eingeschaltet. Beim ersten Schlieſsen der Kette wurde das Uhrglas durch ein Gewicht von 69$^{gr.}$,9 abgezogen, es nahm dieses Gewicht stetig zu, bis es sein Maximum 71$^{gr.}$,3 erreichte, und nahm dann gegen Ende wieder bis 70$^{gr.}$,0 ab. Die Abwägungen, welche möglichst rasch auf einander folgten, dauerten drei Stunden. Nach jeder Abwägung wurde die Kette geöffnet; die Anker aber blieben durchaus unverrückt.

Ich habe vorgezogen, in Beziehung auf die anfängliche Zunahme und darauf folgende Abnahme der Kraft des Elektromagneten, keine Reductionen in den Resultaten der Abwägungen anzubringen. Handelte sich's um bloſs magnetische Substanzen, so kommen wir offenbar der Wirklichkeit näher, wenn wir die Anziehungen den Gewichten proportional setzen, die in den verschiedenen Momenten zur Abziehung des Normaluhrglases erforderlich sind. Aber, nach mehrfachen Beobachtungen und den Erörterungen des folgenden Paragraphen, halte ich dieses Verfahren, das auch noch in Folge gröſseren Zeitaufwandes die Ungleichheiten in der Stromstärke vergröſsert, hier, wo der Elektromagnet auf eine Verbindung von magnetischen und diamagnetischen Substanzen wirkt, für nicht gerechtfertigt. Ueberdieſs würde die Correction nur einen geringen Einfluſs auf das Resultat haben. Ich ziehe daher vor, den Strom von vorne herein als constant zu betrachten.

40) Die *zweite* Versuchsreihe wurde am folgenden Tage angestellt; die Halbanker waren unverrückt geblieben, bei Anwendung frischer Säure wurde eine gleiche Kette in Thätigkeit gesetzt. Nachdem dieselbe einige Zeit gewirkt hatte, war zum Abziehen des Probeuhrglases ein Gewicht von 70$^{gr.}$,5 erforderlich, und dieses Gewicht änderte sich während der weniger langen Dauer der Abwägungen nur um ein Paar Decigramme. Auch fand sich die Anziehung des leeren, so wie des mit destillirtem Wasser gefüllten Glases genau wie am vorigen Tage, so daſs wir die beiden Versuchsreihen in eine einzige verschmelzen können.

Bei der zweiten Versuchsreihe fand sich die Anziehung des Uhrglases gefüllt mit

1) Alkokol II	0gr.,32
2) geschlagenem Ochsenblut	0 ,32
3) Quecksilber	0 ,05
4) Schwefelkohlenstoff	0 ,31
5) Salzsäure	0 ,33
6) Salpetersäure	0 ,39
7) Terpenthinöl	0 ,34
8) gepulvertem rothem Blutlaugensalz	1 ,49
9) gepulvertem Kochsalz	0 ,36

Die Gewichte der untersuchten festen Substanzen waren:

Phosphor	23gr.,30	Wismuthoxyd	14gr.,10
Schwefelblüthe	11 ,41	Kochsalz	13 ,52

Rothes Blutlaugensalz 11gr.,05.

Die specifischen Gewichte wurden, mit Ausnahme für Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl, durch unmittelbare Bestimmung gefunden:

Alkohol I	0,813	Schwefelsäure	1,839
Alkohol II	0,851	Salpetersäure	1,502
Schwefeläther	0,730	Salzsäure	1,123
Schwefelkohlenstoff	1,263	Lösung von gelbem Blutlaugensalz	1,221
Terpenthinöl	0,870		

Phosphor 1,72.

41) Aus den Bestimmungen der letzten Nummern habe ich die nachstehende Tabelle zusammengestellt.

	Diamagnetische Abstoſsung.	Diamagnetismus bei gleichem Vol.	Diamagnetismus b. gleichem Gew.
Wasser	0gr.,14	100	100
Alkohol I (0,813)	0 ,13	93	114
Alkohol II (0,851)	0 ,17	122,5	143
Schwefeläther	0 ,13	93	127
Schwefelkohlenstoff	0 ,18	129	102
Schwefelsäure	0 ,09	64	34
Salzsäure	0 ,16	114	102
Salpetersäure	0 ,10	71	48
Geschlagenes Ochsenblut	0 ,17	122,5	—
Gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz	0 ,12	86	70

	Diamagnetische Abstoſsung.	Diamagnetismus bei gleichem Vol.	Diamagnetismus b. gleichem Gew.
Gereinigtes Kochsalz, gepulvert.	0gr.,13	—	79
Wismuthoxyd, gepulvert	0 ,06	—	35
Schwefelblüthe	0 ,10	—	71
Terpenthinöl	0 ,15	107	123
Quecksilber	0 ,44	314	23
Phosphor	0 ,245	1,72	100

Die erste Columne der vorstehenden Tabelle giebt die Abstoſsung, welche die verschiedenen, in das Uhrglas eingeschlossenen, Substanzen durch den Elektromagneten erleiden, ausgedrückt in Grammen. In der zweiten Columne ist die diamagnetische Abstoſsung des Wassers gleich 100 gesetzt, und hiernach die Abstoſsung der übrigen Substanzen berechnet. Diese Zahlen haben eine allgemeine Bedeutung, und sind von dem Volumen und der Begränzung der geprüften Substanz unabhängig; in der Art, daſs wenn wir die verschiedenen Substanzen in eine andere gegebene Form bringen und diese in gleichmäſsiger Weise von den Polen abziehen, dieselben Zahlen sich ergeben müssen. Für die gepulverten Substanzen sind diese Zahlen fortgelassen, weil sie einer allgemeinen Bedeutung entbehren. In der dritten Columne ist die diamagnetische Abstoſsung, welche *gleiche Gewichte* der untersuchten Substanzen erleiden, durch Zahlen ausgedrückt, indem wieder die Abstoſsung des Wassers gleich 100 gesetzt ist. Diese Zahlen geben also die entsprechenden diamagnetischen Abstoſsungen, wenn wir in dieselbe gegebene Form, gleichmäſsig vertheilt, gleiche Gewichte der verschiedenen Substanzen bringen. Hier haben auch die, den verschiedenen Pulvern entsprechenden, Zahlen eine vollkommen bestimmte Bedeutung. Es wurden dieselben mäſsig stark und jedesmal möglichst gleichförmig in das Uhrglas zuletzt mit dem Deckel eingedrückt. Die Gleichmäſsigkeit des Eindrückens vorausgesetzt, hat die gröſsere oder geringere Dichtigkeit auf die Zahlen der dritten Columne keinen Einfluſs.

42) An die vorstehende Tabelle knüpfe ich die folgenden Erläuterungen und Bemerkungen.

Das untersuchte *Quecksilber*, aus der hiesigen chemischen Fabrik, war rein. Das Uhrglas wurde mit demselben angefüllt, wie mit den andern Flüssigkeiten, nur hob es, am Rande eine convexe Form annehmend, den Deckel in die Höhe, so daſs es, da wo es von den beiden Halbankern am entferntesten war, eine etwas andere Form annahm. Die davon herrührende Verminderung in der diamagnetischen Abstoſsung halte ich für kaum merklich.

Unreines Quecksilber kann sich magnetisch verhalten (70).

43) Der *Phosphor* wurde in Wasser geschmolzen, in das Uhrglas gegossen und mit dem Deckel abgestrichen. Er erstarrte dann im Uhrglase. Mit eben dieser Phosphormasse waren früher einige vorläufige Versuche gemacht worden. Insbesondere wurden auch bei einer geringeren Stromstärke (der Magnetismus wurde durch bloſs vier Grove'sche Tröge hervorgerufen) die Intensitäten der diamagnetischen Abstoſsung des Phosphors und des Wassers verglichen. Jener wurde mit einer Kraft, von $0^{gr.},14$ dieses mit einer Kraft von $0^{gr.},08$ abgestoſsen, so daſs also die *bei gleichem Volumen* auf Wasser und Phosphor wirkenden diamagnetischen Kräfte sich verhalten wie

100 : 175.

Es stimmt dieses Resultat vollkommen gut mit dem vorstehenden überein. Eine solche Uebereinstimmung von Resultaten, die unter verschiedenen Umständen gewonnen sind, ist eine Bestätigung für die Richtigkeit unserer Auffassungsweise, die wir unmittelbar für den Fall des Magnetismus begründet, auf den Fall des Diamagnetismus aber, in so weit sie die Vergleichung seiner Intensität betrifft, nur nach Analogie ausgedehnt haben.

44) Der *Alkohol* I, den ich in der ersten Versuchsreihe der Prüfung unterworfen, zeigte sich bei gleichem Volum weniger stark diamagnetisch als Wasser, obgleich ein früherer, wenn auch nur vorläufiger Versuch, unzweifelhaft dargethan hatte, daſs, im Gegentheil Alkohol stärker diamagnetisch ist als Wasser. Es muſste mich dieſs um so mehr befremden, als ich für den früheren Alkohol II ge-

wöhnlichen Brennalkohol von 0,851 spec. Gewichte genommen, den Alkohol I aber aus der hiesigen chemischen Fabrik bezogen hatte. Zur Controle untersuchte ich am folgenden Tage den Alkohol II von Neuem, und fand dabei die früheren Resultate bestätigt, so wie auch ganz genau die Abwägung des vorigen Tages mit Alkohol I. So unwahrscheinlich es mir auch vorkommen muſste, daſs Alkohol in Verbindung mit weniger Wasser schwächer, in Verbindung mit mehr Wasser stärker diamagnetisch seyn sollte, als das reine Wasser, so machte ich doch den directen Versuch, um hierüber zu entscheiden, indem ich dem Alkohol I Wasser zusetzte. Hierbei änderte sich der Diamagnetismus desselben nur wenig, indem er sich anscheinend dem Diamagnetismus des Wassers — es handelte sich um sehr geringe Gröſsen — mehr annäherte. Hiernach bleibt wohl nur noch übrig anzunehmen, daſs der Alkohol I Eisen oder eine andere magnetische Substanz beigemischt enthielt, die er wahrscheinlich bei der Rectificirung aufgenommen hatte [1]).

Bei den sehr flüchtigen Flüssigkeiten ist die Verdunstung während des Versuchs eine Fehlerquelle. Der daraus hervorgehende Fehler würde indeſs den Diamagnetismus der fraglichen Flüssigkeiten zu groſs geben, so daſs ein solcher keine Erklärung im vorliegenden Falle liefern könnte.

45) Die drei von mir der Prüfung unterworfenen *Säuren* sind nicht gleich stark diamagnetisch; am stärksten diamagnetisch ist *Salzsäure*, dann kommt *Salpetersäure* und zuletzt *Schwefelsäure*.

46) Vor Allem merkwürdig ist das Verhalten der beiden *Blutlaugensalze*. In der sechs und vierzigsten Nummer meiner Abhandlung über die Wirkung der Magnete auf gasförmige und tropfbare Flüssigkeiten [2]) habe ich beide als diamagnetisch bezeichnet, was bereits auch Hr. Faraday

1) Diese Vermuthung wird vielleicht auch noch durch den Umstand unterstützt, daſs der gewöhnliche Alkohol mit einer bläulichen, der rectificirte mit einer gelben Flamme brennt.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 573.

schon gefunden hatte, indem er Krystalle von beiden Salzen schwingen lieſs. Für das *gelbe Blutlaugensalz* ist die Thatsache unzweifelhaft, wenn ich auch meine Behauptung, daſs eine gesättigte Lösung desselben stärker diamagnetisch ist als Wasser, nun zurücknehmen muſs. Sie beruhte auf der beobachteten Bewegung, die eine solche Lösung in einem Uhrglase, das auf die einander genäherte Magnetpole gestellt wird, beim Schlieſsen der Kette annimmt; wobei es auf eine unbestimmte Schätzung ankommt, die, wahrscheinlich der geringeren Durchsichtigkeit wegen, zu Gunsten der Lösung des Blutlaugensalzes ausschlug. Anders aber verhält es sich mit der Behauptung, daſs auch das *rothe Blutlaugensalz* diamagnetisch ist: es ist, im Gegentheil, *entschieden magnetisch*. Wenn meine frühere Beobachtung, über die sich die ursprüngliche Notiz nicht vorfindet, so wie die Faraday'sche zu einer Zeit zurückgeht, in der ich die in meiner Abhandlung über die Abstoſsung der optischen Axen der Krystalle durch die Pole der Magnete [1]) noch nicht kannte, so lag es nah, einer richtigen Beobachtung eine falsche Deutung zu geben.

Bei der ersten Versuchsreihe ergab sich eine ziemlich concentrirte Lösung von rothem Blutlaugensalze aus einer hiesigen Apotheke entschieden magnetisch. Die *magnetische Anziehung* desselben betrug 164, wenn wir die entsprechende *diamagnetische Abstoſsung* des Wassers gleich 100 setzen. Zur Controle untersuchte ich bei der zweiten Versuchsreihe Krystalle von rothem Blutlaugensalz, aus der hiesigen chemischen Fabrik bezogen, die ich fein pulverisirte und dann in das Uhrglas füllte: sie bewiesen sich stark magnetisch; bei gleichem Gewichte wurden sie 7,4 Mal stärker magnetisch angezogen, als Wasser diamagnetisch abgestoſsen wurde. Ich vermuthete sogleich, daſs die gegentheilige Behauptung in einer magnetischen Axenwirkung ihren Grund haben könnte. Um hierüber zu entscheiden, wählte ich zwei Krystalle, einen kleinen, den mir Hr. Prof. Bergemann als chemisch rein gab, und einen gröſseren, der

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 72, S. 315.

schon längere Zeit in meinen Händen war und aus der Schönebecker Fabrik herrührte. Beide Krystalle, mit ihrer Längenrichtung horizontal schwingend zwischen den *genäherten* Polspitzen aufgehängt, sprangen beim Schlieſsen der Kette an die nähere dieser Polspitzen an, und selbst auch dann noch, wenn der Strom, statt durch zehn Tröge, durch einen einzigen derselben erregt wurde. Wenn aber die Krystalle durch Verkürzung oder Verlängerung des Coconfadens, an dem sie hingen, nur um ein Geringes über die Linie der Polspitzen gehoben oder unter dieselbe gesenkt wurden, so stellten sie sich mit Entschiedenheit in die aequatoriale Lage, wie es ein stark diamagnetischer nicht krystallischer Körper von derselben Form gethan haben würde. Ich werde hierauf in einer Note zu meiner oben citirten Abhandlung nochmals zurückkommen; hier muſs ich abbrechen. Soviel ist aber unzweifelhaft, daſs sämmtliches, aus verschiedenen Quellen herrührendes, rothes Blutlaugensalz magnetisch ist.

47) Es ist der Magnetismus des rothen Blutlaugensalzes, im Gegensatze des Diamagnetismus des gelben Blutlaugensalzes, um so auffallender, als letzteres ($FeCy + 2KCy$) eine Verbindung von Eisencyanür und ersteres ($FCy_3 + 3KCy$) von Eisencyanid mit Kaliumcyanür, das Cyanid aber eine Verbindungsstufe ist, in der das Eisen gegen das Cyan mehr zurücktritt, als im Cyanür. In gewissem Sinne hat das gegenseitige Verhalten des Eisenchlorürs und Eisenchlorids, wo dieses (in der Lösung) zwar nicht *magnetisch*, aber doch *schwächer diamagnetisch* ist als jenes, hiemit eine Analogie.

Der Magnetismus des rothen Blutlaugensalzes scheint zu stark zu seyn, als daſs er, was mir einen Augenblick wahrscheinlich vorkam, einer Beimischung von Eisenchlorür, dessen Menge alsdann zu groſs seyn müſste, zugeschrieben werden könnte.

48) Werfen wir schlieſslich noch einen Blick auf die letzte Columne der Tabelle der ein und vierzigsten Nummer zurück, welche, *bei gleichem Gewichte*, den Diamagnetismus

der verschiedenen Substanzen angiebt, so fällt in die Augen, daſs dieser Diamagnetismus bei allen aufgezählten Substanzen, die keine Mischungen in unbestimmtem Verhältnisse sind, innerhalb der Fehlergränzen der Beobachtung durch ganz einfache Zahlenverhältnisse sich ausdrücken lassen. Die Abweichung ist am gröſsten bei Schwefelblüthe und Kochsalz, nämlich $\frac{1}{15}$, doch hier ist auch, wegen des ungleichmäſsigen Eindrückens der gepulverten Substanz, der wahrscheinliche Fehler am gröſsesten. Die fraglichen einfachen Zahlverhältnisse sind:

Phosphor, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure	1
Schwefeläther, Terpenthinöl	$\frac{5}{4}$
Schwefelblüthe, Kochsalz	$\frac{3}{4}$
Salpetersäure	$\frac{1}{2}$
Wismuthoxyd, Schwefelsäure	$\frac{1}{3}$
Quecksilber	$\frac{1}{4}$.

Sollte diese Beziehung eine zufällige seyn, oder wird sie sich allgemein bestätigen? Wir wollen vorerst abwarten, ob letzteres der Fall seyn wird.

§. 4.

Ueber die Vergleichung der Intensitäten der magnetischen Anziehung und diamagnetischen Abstoſsung.

49) In meiner Abhandlung über das Verhältniſs zwischen Magnetismus und Diamagnetismus, habe ich [1]) nachgewiesen, daſs wenn magnetische und diamagnetische Substanzen gemischt sind, und demnach magnetische und diamagnetische Kräfte neben einander bestehen, die erstgenannten Kräfte *mit der Entfernung* langsamer abnehmen als die letztgenannten; daſs hiernach *derselbe Körper* einmal wie ein *magnetischer*, das andere Mal wie ein *diamagnetischer* sich verhalten kann. Es folgt hieraus, daſs es unmöglich ist, die relativen Intensitäten magnetischer und diamagnetischer Kräfte durch Zahlen allgemein auszudrücken. Denn wie wäre dieſs möglich, wenn derselbe Körper je nach der Ent-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 72, S. 347.

fernung einmal vom Elektromagnete angezogen, das andere Mal von demselben abgestoſsen würde, so daſs bei demselben Körper die wirksame Kraft nicht nur abnehmen, sondern auch ihr Zeichen ändern kann. In einer späteren Abhandlung über diamagnetische Polarität [1]) habe ich gezeigt, daſs in den oben besprochenen Erscheinungen die Entfernung nicht als solche, sondern nur in sofern in Betracht kommt, als mit der Entfernung von den Polen *die Kraft des Elektromagneten abnimmt*, daſs wenigstens derselbe Körper von einem *starken* Elektromagnete diamagnetisch abgestoſsen und unter denselben Verhältnissen von einem *schwächeren* magnetisch angezogen werden kann; daſs *bei wachsender Kraft des Elektromagneten der Diamagnetismus in rascherem Verhältnisse zunimmt, als der Magnetismus.* Das in der früheren Abhandlung abgeleitete Gesetz besteht hiernach fort, nur erhält es eine andere theoretische Interpretation und wird erweitert. Jetzt kann, nach meiner Auffassungsweise, gar nicht mehr die Rede davon seyn, den Quotienten der magnetischen Anziehung des einen und der diamagnetischen Abstoſsung des andern Körpers durch absolute Zahlen auszudrücken: dieser Quotient ist eine Function der Stärke des Elektromagneten.

Ich werde zunächst noch eine Reihe von Beobachtungen beschreiben, die auf den ersten Blick sehr befremden, bei näherer Erwägung aber eine nothwendige Folge aus dem in der vorigen Nummer angeführten Gesetze sind.

50) Bei der Bestimmung der Intensität der diamagnetischen Abstoſsung des Phosphors wurde, wie oben erörtert, das mit demselben angefüllte Uhrglas an dem einen Ende des Wagbalkens angehängt und so aequilibrirt, daſs es dicht über den beiden Halbankern schwebend erhalten wurde. Nach Erregung des Magnetismus durch 10 Grove'sche Tröge wurde es angezogen, und ein Gewicht von ungefähr $0^{gr.},25$ auf die am andern Ende des Wagbalkens hängende Schale aufgelegt, war erforderlich, um das Uhrglas mit dem Phosphor von den Halbankern abzureiſsen. Nach dem Abreiſsen

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 618.

aber wurde das Uhrglas in einer bestimmten Entfernung (von etwa 50^{mm}) von dem Elektromagneten *durch diesen festgehalten*, in der Art, daſs dasselbe, *weiter entfernt* von dem Magnete *angezogen*, *mehr genähert* von demselben *abgestoſsen* wurde. Beim Oeffnen der Kette entfernte sich das Uhrglas mit dem Phosphor weiter vom Elektromagneten.

Bei der Anwendung von bloſs zwei Trögen zeigte sich die beschriebene Erscheinung besser noch, ein kleineres Uebergewicht zog dann das Uhrglas schon ab, und dieses kam in einer gröſseren Nähe des Elektromagneten in die Ruhe eines stabilen Gleichgewichtes. War diese eingetreten und wurde dann der Magnetismus aufgehoben, so entfernte sich das Uhrglas ganz von dem Elektromagneten.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich, bei 10 Trögen sehr gut, wenn der Phosphor aus dem Uhrglase fortgenommen und unmittelbar in den Messingring gelegt wurde. Die Lage des Gleichgewichts fand in diesem Falle in einer Entfernung von 4^{mm} bis 5^{mm} von den beiden Halbankern statt.

51) Wenn endlich Quecksilber statt des Phosphors in das Uhrglas gebracht wurde, wobei das Abreiſsen desselben bei dem geringen Uebergewichte von 0$^{gr.}$,05 erfolgte, so kam das Uhrglas in einer ganz geringen Entfernung (etwa 1^{mm}) von den Halbankern in eine stabile Gleichgewichtslage, so daſs, aus einiger Entfernung, dasselbe noch an den Halbankern zu haften schien. Ein namhaftes Uebergewicht war nothwendig, um das Uhrglas von den Halbankern weiter zu entfernen: eine solche Entfernung erfolgte unmittelbar, sobald der Magnetismus aufgehoben wurde.

Bei einem andern Versuche wurden 120$^{gr.}$ Quecksilber in eine unten sphärisch abgerundete Porcellanschale gegossen und diese in einem Messingringe aufgehängt. Da die Anziehung der leeren Schale mit dem Ringe zu schwach war, wurde an dem entsprechenden Wagbalken mit Wachs ein Eisenstäbchen (axial gerichtet) befestigt, wodurch, bei 10 Trögen, diese Anziehung bis auf 1$^{gr.}$,20 anstieg. Die Schale mit dem Quecksilber wurde alsdann durch eine Belastung von 0^{gr},80 abgezogen, so daſs für die diamagneti-

sche Abstoſsung des Quecksilbers 0^{gr},40 sich ergiebt. Die stabile Lage des Gleichgewichts fand bei einer Erhebung von 1^{mm} bis 2^{mm} statt, beim Oeffnen der Kette erhob sich die Schale um mehr als 100^{mm}.

52) Bei den in der vorigen Nummer beschriebenen Versuchen giebt es eigentlich *zwei* Lagen des Gleichgewichts: eine *stabile* in einer gewissen Entfernung von den Halbankern, und eine *labile* bei der Berührung der Halbanker. Diese zweite Gleichgewichtslage können wir noch anschaulicher machen. In dieser Absicht füllte ich das Uhrglas mit der Schmalzmischung III der neunten Nummer (auf 100 Gewichtstheile Schmalz 1 Gewichtstheil Eisen) und aequilibrirte dasselbe in einer gröſseren Entfernung (127^{mm}) über den beiden Halbankern. Beim Schlieſsen der Kette von 6 Trögen wurde es (bis auf 116^{mm}) herabgezogen und kam in ein stabiles Gleichgewicht, so daſs, wenn es tiefer mit der Hand herabgedrückt wurde, wieder in die Lage dieses Gleichgewichts zurückkam. Nur durfte bei dem Herabdrücken des Uhrglases eine gewisse Gränze nicht überschritten werden. Diese Gränze (einer Entfernung von 91^{mm} von den Halbankern entsprechend) bezeichnete die Lage des labilen Gleichgewichts. Wurde sie überschritten, so bewegte sich das Uhrglas mit groſser Gewalt und beschleunigter Geschwindigkeit zu den Halbankern, von denen es nur durch ein Gewicht von etwa 80^{gr} wieder abgezogen werden konnte.

53) Alle beschriebenen Erscheinungen, mit allen ihren Modificationen finden ihre vollständige Erklärung darin, daſs der Elektromagnet hierbei überall auf ein System, eine Verbindung von magnetischen und diamagnetischen Substanzen wirkt, und mit der Kraft des Elektromagneten und also auch mit der Entfernung von demselben der Magnetismus langsamer abnimmt als der Diamagnetismus. Es tritt hier wirklich ein, was ich schon in der ersten der beiden oben angeführten Abhandlungen, ohne die beschriebenen Erscheinungen zu kennen, aus theoretischen Gründen in den folgenden Worten vorhergesagt hatte. »Aus den gewonnenen Resultaten scheint ferner nothwendig zu folgen, daſs

Digitized by Google

derselbe Körper etwa in der Form einer Kugel in kleinerer oder gröſserer Entfernung von einem Magnetpole ihrer (seiner) ganzen Masse nach einmal abgestoſsen, das andere Mal angezogen werden kann.«

54) Könnten wir also die Kraft des Elektromagneten in dem Grade verstärken, daſs nicht nur die magnetische Anziehung, sondern auch die diamagnetische Abstoſsung die Kraft der Schwere überböte, so würde die sonderbare Erscheinung eintreten, *daſs ein aus einer gehörigen Mischung von magnetischen und diamagnetischen Substanzen gebildeter Körper, frei in der Luft über den Polen des Magneten schwebend, durch diesen letzteren gehalten würde.* Es lieſse sich vielleicht jetzt schon der Versuch ausführen, wenn wir die Pole des Magneten nach unten kehrten, wo dann die Kraft der Schwere gröſstentheils durch die nach entgegengesetzter Richtung wirkende magnetische Anziehung, statt durch das Gegengewicht, aequilibrirt werden könnte, und dann nur noch der Ueberschuſs der magnetischen Anziehung über die Schwere und die diamagnetische Abstoſsung wirksam blieben.

55) Aus den Versuchen der funfzigsten und zwei und funfzigsten Nummer können wir das Verhältniſs der Abnahme der magnetischen Kraft zur Abnahme der diamagnetischen Kraft bei wachsender Entfernung *numerisch bestimmen.* Bezeichnen wir zu diesem Ende die Intensität der magnetischen Wirkung, wenn das Uhrglas auf den Halbankern aufliegt, durch M, die Intensität der diamagnetischen Kraft durch D und endlich das zum Abreiſsen des Uhrglases gerade nothwendige Gewicht durch G, so ist:

$$M - D = G.$$

Nennen wir die Intensitäten der magnetischen und diamagnetischen Kraft in der Entfernung des stabilen Gleichgewichts m und d, so ist wiederum:

$$m - d = G.$$

Die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstoſsung haben also beide um dieselbe Gröſse abgenommen. Die

Digitized by Google

relative Abnahme der ersteren ist also kleiner als die relative Abnahme der letzteren, und zwar im Verhältnisse $\frac{M}{D}$.

Für das letzte Beispiel der ein und funfzigsten Nummer, wo $M=1{,}21$, $D=0{,}40$, $G=0{,}80$, wurde also, indem die Schale die Halbanker verlieſs, und, um ein Geringes sich erhebend, in die stabile Gleichgewichtslage trat, der Magnetismus der Schale verhältniſsmäſsig *drei Mal* weniger geschwächt, als der Diamagnetismus des Quecksilbers.

Die beschriebenen Beobachtungen liefern indeſs kein reines Resultat, weil Uhrglas und Schale gröſstentheils selbst aus diamagnetischen Substanzen bestehen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, müſsten wir mit einer bloſs diamagnetischen Substanz eine bloſs magnetische verbinden, etwa mit Wismuth Eisen, und da auf letzteres der Elektromagnet mit um so sehr viel gröſserer Kraft wirkt, beide durch einen längeren Faden so verbinden, daſs das Wismuth bis zur Berührung mit den beiden Halbankern kommen könnte, während das Eisen in gröſserer Entfernung über denselben sich befände.

56) Daſs der Diamagnetismus bei zunehmender Stärke des Elektromagneten rascher wächst als der Magnetismus, können wir durch directe Abwägungen bestätigen.

Ich nahm, um dieses vorläufig zu zeigen, eine hohle Halbkugel von Messingblech, die ich, wie das Uhrglas, aufhing. Ich schmolz in derselben ungefähr 115gr. Wismuth und lieſs es wieder erstarren. Die erstarrte Masse konnte herausgenommen und wieder hineingelegt werden. Es betrug, indem nach einander *zwei, drei* und *zehn* Tröge angewandt wurden, die Anziehung der leeren Messingschale bezüglich:

0gr.,69   1gr.,13   2gr.,15

und die Anziehung der Messingschale mit dem Wismuth:

0gr.,53   0gr.,71   0gr.,48,

wonach sich für den Diamagnetismus des Wismuths

0gr.,14   0gr.,42   1gr.,67

ergiebt.

Hätten wir in den vorstehenden Bestimmungen in die

zur Aufnahme der Gewichte zum Abziehen bestimmte Wagschale ein Gewicht von $0^{gr.},60$ gelegt, so wäre die Messingschale mit dem Wismuth, in der ersten und dritten Bestimmung von dem Elektromagnete *abgestoſsen*, in der zweiten aber *angezogen* worden.

Um den Bestimmungen dieser Nummer die erforderliche Genauigkeit zu geben, müſsten wir sie in der Art modificiren, daſs wir einmal die Anziehung rein magnetischer Substanzen, oder solcher Mischungen, in welchen dieselben durchaus vorherrschen, und das andere Mal die Abstoſsung rein diamagnetischer Substanzen, die wir beidesmal, etwa wie früher in dasselbe Uhrglas brächten, bei verschiedenen Stromstärken verglichen.

57) Ich habe schon in der sechsten Nummer meiner Abhandlung vom 8. September 1847 aus theoretischen Gründen den Schluſs gezogen, daſs *wir durch Mischung zweier Substanzen, von denen die eine magnetisch, die andere diamagnetisch ist, keinen Körper darstellen können, der absolut indifferent gegen den Magneten sich verhält.* Damals konnte ich dieſs nur darauf beziehen, daſs ein solcher für einen gegebenen Abstand indifferenter Körper, bei Abnahme des Abstandes, diamagnetisch, bei Zunahme desselben, magnetisch sey. Jetzt können wir dieſs dahin ausdehnen, daſs derselbe Körper der unter übrigens ganz gleichen Umständen bei schwächerem Magnetismus magnetisch ist, bei wachsender Kraft des Magneten, durch den indifferenten Zustand hindurchgehend, diamagnetisch werden kann. Eine directe Bestätigung erschien mir wünschenswerth. Demnach nahm ich ein Gramm Eisenvitriolkrystalle, die sich frisch gebildet hatten, und die ich sorgfältig abtrocknete, löste dieselben in $50^{gr.}$ destillirten Wassers und füllte mit der Lösung das Uhrglas, das zu den Intensitätsbestimmungen gedient hatte. Wenn der Elektromagnetismus durch zwei Tröge erregt wurde, so zeigte sich, nach dem bei jenen Bestimmungen angewandten Verfahren, daſs das Uhrglas mit der Füllung etwas stärker angezogen wurde, als das leere Uhrglas. Wurden hingegen *zehn* Tröge in Thätigkeit ge-

geſetzt, so fand das Umgekehrte statt. Also verhielt sich die Lösung im ersten Falle *magnetisch*, im zweiten *diamagnetisch*.

Das Uhrglas mit seinem Deckel und dem Ringe war noch zu stark magnetisch, um solchen Bestimmungen die ganze Genauigkeit zu geben, deren sie fähig sind. Die obige ungefähre Bestimmung des Indifferenzpunktes ist übrigens genauer, als die entsprechende der zwei und vierzigsten Nummer meiner Abhandlung vom 22. Januar 1848, weil hier die Verdunstung der unverschlossenen Flüssigkeit, bei ihrer geringen Menge und groſsen Ausbreitung, das Resultat stört.

Hr. Faraday giebt an, daſs 48,6 Gran Eisenvitriolkrystalle einer Wassermenge von 10 Kubikzoll noch nicht den Diamagnetismus nehmen. Es giebt dieſs, das Gewicht des englischen Kubikzolls Wasser gleich 250,46 Gran gesetzt, das Verhältniſs 1 : 52.

58) Wir haben früher (23) den Magnetismus des *im Wasser aufgelösten Eisenvitriols* gleich

126

gefunden, wobei der Magnetismus des Eisens, bei gleichem Gewichte, gleich 100 000 gesetzt ist. Vertheilen wir gleichmäſsig in denselben Raum, der früher mit der Gewichtseinheit Eisenvitriol angefüllt war, nun bloſs den 50sten Theil, so reducirt sich der Magnetismus auf

2,5.

Seine Intensität wäre also nur der 40000ste Theil derjenigen, die bei einer Gewichtseinheit Eisen stattfindet.

Nehmen wir dieselbe Zahl als Maaſs für die diamagnetische Abstoſsung des Wassers, so würde bei der Anwendung von *sechs* Grove'schen Trögen ein Gramm Wasser, gleichmäſsig im Uhrglase vertheilt, eine Abstoſsung von beiläufig $\frac{500}{40000} = \frac{1}{800}$ Grm. erleiden (18). Das Wasser, das das Uhrglas füllt, im Gewichte von 11gr.,5 ungefähr, würde hiernach eine Abstoſsung von

0gr.,14

erfahren. Diese Zahl ist etwas gröſser, als die von der

Beobachtung gegebene, es ist diejenige, die wir bei der Anwendung von *zehn* Trögen gefunden haben.

Es scheint hiernach, indem wir die Aufhebung des Diamagnetismus des Wassers durch den Magnetismus des Eisenvitriols als eine Compensirung betrachten, *daſs eine gröſsere Menge von Magnetismus erforderlich ist, um eine kleinere Menge von Diamagnetismus zu neutralisiren.*

Dieses Resultat, wenn es überhaupt allgemein gültig ist, steht offenbar damit in Verbindung, daſs der Magnetismus langsamer mit der Zunahme der Kraft wächst, als der Diamagnetismus, was darauf hinzuleiten scheint, daſs der Erregung des letzteren gröſsere Hemmnisse, eine gröſsere Coërcitivkraft, entgegensteht [1]).

Nähmen wir in der vorstehenden Entwicklung — offenbar aber mit weniger Grund — statt des Magnetismus des Eisenvitriols in seiner wäſsrigen Lösung den Magnetismus des festen Eisenvitriols, so würde sich für die diamagnetische Abstoſsung des Wassers im Uhrglase nur

$0^{gr},08$

ergeben, was zu wenig wäre; denn diese Abstoſsung haben wir bei Anwendung von bloſs *vier* Trögen gefunden.

§. 5.
Ueber den Einfluſs der Wärme auf die Intensität des Magnetismus und Diamagnetismus.

59) Der Einfluſs, den die Wärme auf den Magnetismus ausübt, ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen gewesen. Mit Genauigkeit hat man indeſs nur den Einfluſs, den dieselbe auf permanente Stahlmagnete ausübt, untersucht. Dieser permanente Magnetismus wird durch die Weiſsglühhitze zerstört; zugleich fand man, daſs bei dieser Temperatur auch das Eisen der Anziehung des Magneten nicht mehr folgte. Hieran reihen sich die Beobachtungen des Hrn. Pouillet, daſs Kobalt auch bei der höchsten Temperatur magnetisch bleibt, daſs, bei zunehmender Wärme, Chrom etwas unter der Rothglühhitze, Nickel bei 350° C. und Mangan bei 25° bis 20° C. unter Null aufhört magne-

1) Vergleiche meine Abhandlung vom 21. Februar 1848.

tisch zu seyn. Nach Entdeckung des Diamagnetismus lag der Gedanke nah, daſs an diesen Gränzen der magnetische Zustand der Körper in den diamagnetischen übergehen möchte. Aber Hr. Faraday fand, daſs das weiſsglühende Eisen, wenn auch nur schwach, doch immer noch merklich magnetisch sich verhielt. Er hat nirgends einen Uebergang in den diamagnetischen Zustand bemerken können. Eben so wenig hat er irgend einen Einfluſs auf den Diamagnetismus der festen und flüssigen Körper beobachtet. Nur vermuthet er in neuester Zeit, nachdem er gefunden, daſs warme Luft stärker diamagnetisch ist als kalte, daſs die Wärme den Diamagnetismus aller Körper verstärken möchte. Die Methode unserer Intensitätsbestimmungen giebt auch hier den sichersten Aufschluſs.

60) Es wurde eine hohle halbkugelförmige Schale von Messingblech, 56^{mm} im Durchmesser, mit weiſsem Sande gefüllt, und in diesen ein kleines Eisenblech horizontal so gelegt, daſs der Sand noch eine Schicht von 6^{mm} bis 8^{mm} darüber bildete. An dieser Schale waren drei dünne übersilberte Kupferdrähte befestigt, die oben zusammenliefen, und hier, die Schale tragend, an dem einen Balken der Wage aufgehängt werden konnten. Die Schale mit dem Sande wurde auf einem Kohlenfeuer erwärmt, an die Wage gehängt, aequilibrirt und über die, wie gewöhnlich, angenäherten abgerundeten Halbanker gebracht; dann wurde der Magnetismus durch den Strom eines einzigen Grove'schen Troges erregt, und das Gewicht, das zum Abreiſsen der Schale nöthig war, bestimmt. Diese Gewichtsbestimmungen wurden während der allmäligen Erkaltung fortwährend wiederholt, und zwar, um keine Zeit zu verlieren, in der Weise, daſs in die andere Schale der Wage bis zum Abreiſsen zuerst Schrot und dann feiner Sand allmälig gebracht und beides zusammen später gewogen wurde. Um die Abnahme der Temperatur, die beim ersten Abreiſsen 300° C. seyn mochte, in etwas zu bestimmen, sind in der nachstehenden Tafel die Momente, in welchen die Schale jedesmal abriſs, zugleich mit dem zum Abreiſsen erforderli-

chen Gewichte, bemerkt. Hierzu füge ich noch die Bemerkung hinzu, daſs nach dem vierten Abreiſsen die Schale noch zischte, als sie von auſsen mit dem nassen Finger berührt wurde. Während dieser Gewichtsbestimmungen wurde der Strom nicht unterbrochen. Die nachstehenden Gewichte sind die unmittelbar zum Abreiſsen erforderlichen, eine Correction zeigte sich überflüssig, weil die Schale mit dem bloſsen Sande fast gar nicht vom Elektromagnete afficirt wurde.

Zeit.	Gewicht zum Abreiſsen.
9^h 50′	$153^{gr.}$,70
- 52 30″	158 ,25
- 54	159 ,80
- 56	161 ,70
- 57 30	162 ,40
- 59 15	163 ,16
10^h 15	166 ,75.

Wir sehen hieraus, wie der Magnetismus des Eisenblechs bei der Erkaltung bis zur Stubentemperatur *stetig zugenommen hat*. Der Unterschied beträgt 8 Proc. der bei dieser Temperatur bestimmten Intensität.

61) Hierauf wurde *Eisenoxyd* untersucht. Ich nahm hierzu statt der Messingschale eine etwas kleinere Porcellanschale, die in einem Messingring an die Wage aufgehängt wurde. Das Oxyd, ungefähr $25^{gr.}$, wurde auf wenigstens 400° C. erhitzt, die Temperatur desselben mochte aber bei der ersten Abwägung wieder auf 300° C. gesunken seyn. Neun Abwägungen wurden, unmittelbar auf einander folgend, vorgenommen, nach der neunten Abwägung ergab sich für die Temperatur des Oxyds noch 30° C. Der Strom wurde durch drei Grove'sche Tröge erregt. Von der beobachteten Anziehung ist die Anziehung der leeren Porcellanschale, die nur $0^{gr.}$,14 betrug, jedesmal abgezogen worden.

1. Abwägung	$52^{gr.}$,01
2. - -	56 ,97
3. - -	59 ,54
4. - -	63 ,04

5.	Abwägung	65gr.,96
6.	- -	67 ,61
7.	- -	67 ,91
8.	- -	68 ,67
9.	- -	69 ,61.

Der Magnetismus des Eisenoxyds ist also bei der höchsten oben beobachteten Temperatur *um etwas mehr als* 25 *Proc. geringer als bei der Temperatur von* 30°. Für dieselben Temperaturen nimmt er beim Eisenoxyd *schneller* ab als beim Eisen.

62) Endlich wurde noch dasjenige Nickeloxydul, dessen Magnetismus früher bestimmt worden war, in ganz gleicher Weise, wie vorstehend das Eisenoxyd, dem Versuche unterworfen. Die Erwärmung war ungefähr dieselbe, aber zur Erregung des Stromes wurden sechs Grove'sche Elemente angewandt. Es ergaben sich die folgenden corrigirten magnetischen Anziehungen:

1.	Abwägung	0gr.,963
2.	- -	0 ,963
3.	- -	1 ,082
4.	- -	1 ,150
5.	- -	1 ,206
6.	- -	1 ,325
7.	- -	1 ,482.

Nach der vierten Abwägung konnte man die Porcellanschale noch nicht ungestraft in der Hand halten, nach der fünften aber schon recht gut. Nach der vorletzten Abwägung hatte die Schale schon nicht mehr die Temperatur des Blutes. Bis hierher wurde das Gewicht, das zum Abreiſsen erforderlich war, dadurch bestimmt, daſs allmälig in die dafür bestimmte Wagschale immer kleinere Papierstückchen gebracht wurden, deren Gesammtgewicht später bestimmt wurde. Von nun an beobachtete man direct das stetige Zunehmen des Magnetismus noch während 6 bis 8 Minuten, indem man zu dem vorletzten Gewichte allmälig immer mehr zulegen konnte. So gelangte man bis zum letzten Gewichte.

Die obigen Resultate sind darum höchst merkwürdig,

Digitized by Google

weil in der ursprünglichen hohen Temperatur *eine bedeutende Aenderung derselben keine Aenderung in der Intensität des Magnetismus des Nickeloxyduls hervorbrachte.* Die beiden ersten Abwägungen stimmten vollkommen überein. Die folgenden zeigen wenigstens soviel, *daſs der Magnetismus bei niederer Temperatur, zugleich mit dieser, rascher zunimmt, als bei hoher.*

Das Verhalten des Nickeloxyds steht wahrscheinlich mit der oben erwähnten Beobachtung von Hrn. Pouillet in engem Zusammenhange, daſs Nickel seinen Magnetismus bei 350° C. aufgiebt, was nach den neueren Untersuchungen wohl nur soviel heiſsen wird, daſs der Magnetismus auf ein Minimum sich reducirt.

Ob diese Gränze, wo der Magnetismus verschwindet, auch für das Nickeloxydul dieselbe sey?

63) Um den Einfluſs zu bestimmen, den die Wärme auf den Diamagnetismus der Körper ausübt, nahm ich zuerst Wismuth. Ich schmolz in derselben Messingschale, die schon in der sechzigsten Nummer erwähnt worden ist, $116^{gr.}$ dieses Metalls, indem ich dasselbe noch über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte und dann über die Magnetpole brachte. Der Magnetismus wurde durch 8 Grove'sche Elemente (einmal gebrauchte Salpetersäure) erregt. Nachdem vorher schon für die Anziehung der leeren Schale

$1^{gr.},97$

gefunden worden war, wurde nun in der oben beschriebenen Weise die Anziehung der Schale mit dem geschmolzenen Wismuth bestimmt, und, während das Wismuth allmälig erkaltete und erstarrte, wurde, ohne die Kette zu öffnen, mit diesen Bestimmungen fortgefahren, bis dasselbe ungefähr die Stubentemperatur wieder angenommen hatte.

Bei einem ersten Versuche ergaben sich für die, zu den auf einander folgenden Abziehungen nothwendigen Gewichte:

$0^{gr.},95$ $0^{gr.},76$ $0^{gr.},41$ $0^{gr.},37$ $0^{gr.},35$ $0^{gr.},235$ $0^{gr.},19$ $0^{gr.},35$ $0^{gr.},38$ $0^{gr.},35$ $0^{gr.},35$.

Dieser erste Versuch bewies unzweifelhaft, gegen die Erwartung, die ich auf Hrn. Faraday's Meinung gegründet

hatte, daſs die Intensität des Diamagnetismus in höheren Temperaturen abnimmt. Das relative Maaſs für dieselbe bei den Gränztemperaturen in dem Versuche war:

1$^{gr.}$,02 und 1$^{gr.}$,62.

Ein Blick auf die Resultate der Abwägungen läſst vermuthen, daſs bei der sechsten und siebenten Abwägung die Wage nicht ganz in Ordnung war. Dieſs vorausgesetzt, ändert sich der Diamagnetismus nicht mehr, wenn das Wismuth bei der Erkaltung bis zu einer gewissen Temperatur gekommen ist. Dann enthielte nur noch die dritt-vorletzte Abwägung einen kleineren Fehler, der sich durch die Art des Verfahrens, da wo Eile nothwendig ist, leicht erklärt.

64) Mit aller Sorgfalt wurde derselbe Versuch in gleicher Weise wiederholt, nur wandte ich 10 Grove'sche Tröge (mit einmal gebrauchter Salpetersäure) an, und gab dem geschmolzenen Wismuth eine höhere Temperatur. Die Anziehung der leeren Messingschale betrug:

2$^{gr.}$,15.

Die dann stetig auf einander folgenden Abwägungen, bei denen durch Papier und feinen Sand tarirt wurde, gaben die nachstehenden Resultate:

	Anziehung der Schale mit Wismuth.	Diamagnetismus des Wismuths.
1)	1$^{gr.}$,87	0$^{gr.}$,28
2)	1 ,49	0 ,66
3)	1 ,11	1 ,04
4)	0 ,94	1 ,21
5)	0 ,79	1 ,36
6)	0 ,68	1 ,47
7)	0 ,64	1 ,51
8)	0 ,62	1 ,53
9)	0 ,57	1 ,58
10)	0 ,42 unsicher [1])	
11)	0 ,49	1 ,66
12)	0 ,48	1 ,67.

Um die Temperatur des Wismuths einigermaſsen beur-

1) Die Schale entfernte sich von den Halbankern, ohne daſs unmittelbar vorher Gewicht zugelegt worden. Bei abnehmender Anziehung wäre

theilen zu können, erwähne ich, daſs bei der vierten Abwägung noch flüssiges Wismuth aus dem Innern durch die erstarrende obere Kruste hindurchdrang, daſs die Temperatur nach der zehnten Abwägung auf 70° bis 80°, nach der elften auf etwa 55° und nach der letzten auf 40° bis 45° geschätzt wurde. Nach dieser letzten Abwägung überzeugte ich mich bloſs, daſs die Anziehung constant blieb, sich wenigstens nicht um 5 Milligrm. änderte.

65) Hiernach steht also unwiderruflich fest, *daſs der Diamagnetismus des Wismuths mit der steigenden Temperatur abnimmt.* Diese Abnahme ist bedeutend. Während des beschriebenen Versuchs stieg die, umgekehrt, mit abnehmender Temperatur zunehmende Intensität des Diamagnetismus bis auſs *Sechsfache.*

Wollten wir annehmen, daſs das Wismuth während der Erkaltung sich oxydirte und dadurch an Gewicht zunähme, oder wollten wir annehmen, daſs ein magnetischer Körper (Eisen) demselben noch beigemischt sey, dessen Magnetismus mit der Erkaltung sich verstärkte: so würden beide Ursachen das erlangte Resultat in der Art afficiren, daſs der Zuwachs der Intensität des Diamagnetismus des Wismuths nur noch gröſser würde.

Das gewonnene Resultat ist besonders darum merkwürdig, weil es die Hypothese, daſs Magnetismus und Diamagnetismus, einmal hervorgerufen, eine identische Erregung der Materie seyen, dadurch unterstützt, *daſs beide in gleicher Weise durch die Wärme modificirt werden, wie sie bereits auch dadurch schon unterstützt worden ist, daſs beide Polarität zeigen.*

66) An dem beschriebenen Versuch — der auch noch in einer Porcellanschale später wiederholt wurde, und ein gleiches Resultat lieferte —, knüpft sich eine Reihe wichtiger Fragen.

Giebt es für den Diamagnetismus eine Gränze, so daſs er bei einem bestimmten Temperaturgrade ganz verschwindet oder auf ein Minimum sich reducirt, wie dieſs beim

eine solche Beobachtung die genaueste, wenn nicht die Vermuthung hinzukäme, daſs eine unbeachtete Erschütterung Ursache des Abziehens wäre.

Magnetismus des Eisens und anderer magnetischen Metalle der Fall ist? Für das Wismuth würde diese Gränze dann zwischen 300° und 400° C. liegen.

67) Während des letzten Versuchs änderte das Wismuth seinen Aggregatzustand. Die Aufforderung lag nah, durch Versuche mit anderen diamagnetischen Substanzen, zu untersuchen, ob der Uebergang von einem Aggregatzustand zum andern Einfluſs auf die Intensität des Diamagnetismus ausübe. Ein solcher ist allerdings durch die letzten Abwägungen nicht geradezu angezeigt.

Ich wählte zuerst *Stearin*. Dasselbe wurde, gleich nach dem Versuch aus Wismuth, in derselben Messingschale geschmolzen und namhaft über den Siedpunkt erhitzt. Es bewies sich, bei Anwendung derselben Stromstärke, immer *gleich stark diamagnetisch*, auch während der Erstarrung und bis zur Annahme der Stubentemperatur hin. Wenigstens zeigte sich in der Anziehung der mit Stearin gefüllten Schale kein Unterschied von 5 Milligrm.

68) Dann wurden 7,5 Grm. Schwefelblüthe genommen, in der halbkugelförmigen Porcellanschale geschmolzen und noch über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Schale war oben 45^{mm} weit; da sie aber nicht stark genug magnetisch war, um durch ihre Anziehung die Abstoſsung des Diamagnetismus der hineingebrachten Substanzen zu überwinden, wurde, ähnlich wie bei einem früheren Versuche schon oben am entsprechenden Ende des Wagebalkens ein Eisenstäbchen 60^{mm} lang und 4^{mm} im Durchmesser, axial gerichtet und durch Wachs befestigt, wonach bei Anwendung von zehn Trögen bei frischer Salpetersäure ein Gewicht von

$$1^{gr.},200$$

zum Abziehen der leeren Porcellanschale erforderlich war. Bei Anstellung des Versuchs wie bisher, wo bei jeder Abwägung von Neuem tarirt wurde, ergaben sich, um die Schale mit dem Schwefel, der, ursprünglich im geschmolzenen Zustande, nach der dritten Abwägung zu erstarren anfing, von den Halbankern abzuziehen, die folgenden Gewichte:

1. Abziehung	0$^{gr.}$,956	4. Abziehung	0$^{gr.}$,956
2. - -	0 ,968	5. - -	0 ,956
3. - -	0 ,968	6. - -	0 ,956

Diamagnetismus = 0$^{gr.}$,244.

Es ist hieraus ersichtlich, daſs die Temperatur, innerhalb der Gränzen des Versuchs, auf den Diamagnetismus des Schwefels durchaus *keinen* oder einen kaum merklichen Einflus ausübt.

69) In derselben Schale und bei derselben Ajustirung wurde endlich noch Quecksilber, 120$^{gr.}$ an Gewicht, der Prüfung unterworfen. Hier konnte man, ohne eine Störung in den Versuch zu bringen, nach jeder Abziehung die Temperatur des Quecksilbers durch Eintauchen eines Thermometers bestimmen. Die so bestimmte Temperatur ist indeſs nur eine angenäherte, und etwas geringer als die dem Momente des Abziehens entsprechende.

	Anziehung.	Temperatur.
1. Abwägung	0$^{gr.}$,794	121° C.
2. - -	0 ,788	82
3. - -	0 ,806	62
4. - -	0 ,794	51
5. - -	0 ,806	44
6. - -	0 ,806	38
7. - -	0 ,806	33

Diamagnetismus = 0$^{gr.}$,400.

Auch beim Quecksilber ist hiernach die Intensität des Diamagnetismus bei den verschiedenen Temperaturen *unverändert dieselbe.*

Es controliren sich einander hier die verschiedenen Abwägungen, und geben dadurch zugleich einen Maaſsstab für die Genauigkeit unserer Bestimmungsreihe.

70) Ich füge noch einen letzten Versuch an, der, bevor ich im Besitze der passenden Porcellanschale war, mit 144$^{gr.}$ *unreinen* Quecksilbers in derselben Messingschale, in welcher auch das Wismuth geprüft worden war, angestellt wurde.

Anziehung der leeren Schale 2,15

	Anziehung der Schale mit Quecksilber.	Temperatur nach der Abziehung.	Diamagnetische Abstoſsung des Quecksilbers.	Magnetische Anziehung des Quecksilbers.
1)	1,84	110° C.	0gr.,31	—
2)	1,82	75	0 ,33	—
3)	2,28	58	—	0,13
4)	2,28	45	—	0,13.

Es ist also das angewandte unreine Quecksilber bei höherer Temperatur diamagnetisch, bei niederer magnetisch. Es scheint dieſs Folge der demselben beigemischten magnetischen Substanzen zu seyn, deren Magnetismus bei zunehmender Temperatur abnimmt.

Indem ich hier abbreche, behalte ich mir vor, einen Apparat zum Behufe genauerer Maaſsbestimmungen zu construiren, wobei ein Thermometer, das in der abzuziehenden Porcellanschale befestigt ist, und mit dieser zugleich abgezogen wird, die Temperatur in dem jedesmaligen Momente angiebt, in welchem die Intensität des Magnetismus oder Diamagnetismus der zu prüfenden Substanz bestimmt wird. Dann werde ich auch im Stande seyn, metallisches Nickel der Versuche zu unterwerfen.

Bonn, den 1. Juni 1848.

II. *Ueber elektrische Flammenwirkung; von R. van Rees.*

Die zwischen Hrn. Rieſs und mir hinsichtlich des Mechanismus der elektrischen Flammenwirkung erhobene Discussion ihrer Entscheidung näher zu bringen, erlaube ich mir, nochmals kürzlich auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Die einzige erhebliche Einwendung, welche Hr. Rieſs in seinem zweiten kritischen Aufsatze (Ann., Bd. 73, S. 307) meiner Theorie entgegenstellt, ist diese: daſs ich die ganze Gassäule über dem leuchtenden Theile der Flamme für nichtleitend erkläre, die Wirkung der Flamme dem leuchtenden Theile allein zukomme, und dadurch mit bisher bewährten

elektrischen Grundsätzen in Widerspruch verfalle. — Daſs es indeſs meine Absicht nicht gewesen, den nicht leuchtenden Gasen die Leitungsfähigkeit unbedingt abzusprechen, geht unzweideutig aus meinem Aufsatze im nämlichen Bande hervor. Nachdem ich S. 45 den Satz aufgestellt, daſs die Gase in niederen Temperaturen isoliren, bei der Glühhitze leiten, füge ich Folgendes hinzu. »Es muſs nun eine Temperaturgränze geben, über welcher die Gase aufhören vollkommen zu isoliren. Wo diese Gränze liege und ob sie bei allen Gasen die nämliche sey, ist nicht bekannt.« Wohl aber kann mir mit Recht vorgeworfen werden, daſs ich in weiterem Verlaufe des Aufsatzes die Leitungsfähigkeit der aufsteigenden Gassäule nicht gehörig berücksichtigt. Ich weiſs es Hrn. Rieſs Dank, daſs er mich auf dieses Versehen aufmerksam gemacht. Eine nähere Prüfung und Wiederholung früherer Versuche hat mir überzeugend dargethan, daſs die Gassäule, je nach der Beschaffenheit der Flamme, bis in eine gewisse, zuweilen beträchtliche Höhe leitet, obgleich ihre Leitungsfähigkeit durch die Abkühlung bald sehr geschwächt wird. Es muſs daher dasjenige, was ich von der Flamme behauptet, auch auf die leitende Gassäule, welche in elektrischer Hinsicht als ein integrirender Theil der Flamme betrachtet werden kann, bezogen werden. Uebrigens bleibt meine Erklärung von der Flammenwirkung, so wie ihre Anwendung auf die einzelnen Fälle (a. a. O. S. 54 bis 60) ungeändert. Nur möchte ich im zweiten Versuche S. 58, wo die Flamme von einer Metallröhre umgeben ist, die Wirkung ausschlieſslich der aus der Röhre hervorragenden Gassäule zuschreiben.

Schlieſslich sey es mir erlaubt, auch meinerseits die beiden Erklärungsweisen neben einander zu stellen. Die meinige beruht bloſs auf der unbezweifelten Beweglichkeit der Flammentheilchen und der der leitenden Gassäule; die des Hrn. Rieſs auf der hypothetischen Annahme, daſs diese Säule mit einer Menge nach allen Seiten in die Luft hinausragender Spitzen versehen sey, und zwar mit solchen, die an Vollkommenheit alle in der Natur vorkommenden Spitzen übertreffen. Ich überlasse Andern zu beurtheilen,

in wiefern Hr. Rieſs meine Einwendungen gegen diese Hypothese beseitigt habe; nur darf ich hoffen, daſs dabei der von mir, S. 42, angegebene und leicht anzustellende Versuch wiederholt werden möge. Das auf dem Schirme entworfene Bild (nicht der *Schatten*) der Gassäule ist so scharf begränzt, und zeigt weit über der Stelle, wo die Luft anfängt in die Säule einzudringen, so abgerundete, nie spitzige Umrisse, daſs mir kein Zweifel in Betreff der Nichtexistenz der Dampfspitzen übrigbleibt.

Utrecht, 7. März 1848.

III. *Ueber die Wirkung des freien Sauerstoffs in der galvanischen Kette; von W. Beetz.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 17. März 1848.)

Die Gegenwart der atmosphärischen Luft trägt, nach den Versuchen von Biot und F. Cuvier [1]), wesentlich dazu bei, die Stromstärke einer galvanischen Säule zu erhalten. Die genannten Physiker beobachteten, daſs eine Säule, welche unter einer mit Luft zum Theil gefüllten und unten durch Wasser abgesperrrten Glocke aufgebaut war, einen Theil der Luft absorbire, und schlossen aus der ungefähr abgeschätzten Menge des verschwundenen Gases, daſs die Luft ihren Sauerstoffgehalt eingebüſst habe. Wurde eine neue Quantität Luft unter die Glocke gegeben, so begann die Wirkung der Säule, welche während der Absorption auf ein Minimum gesunken war, von Neuem, sie nahm aber wiederum ab, wenn sich die Säule einige Zeit hindurch überlassen blieb. Daſs indeſs die Gegenwart der Luft nicht unbedingtes Erforderniſs für das Vorhandenseyn des Stromes sey, zeigten Biot und Cuvier dadurch, daſs eine unter der Glocke der Luftpumpe stehende Säule auch dann noch kräftige Wirkung, besonders lebhafte Gasentwicklung gab, wenn man die Luft unter der Glocke stark verdünnt

1) Biot, *Traité de phys. expér. et mathém., II, p.* 526. * — Gilbert Annalen, Bd. 10, S. 161 *, aus *Annales de chim., XXXIX, p.* 242.

Digitized by Google

hatte. Die Gründe, welche in der gedachten Abhandlung für diese Erscheinungen beigebracht werden, können dem heutigen Stande unserer Kenntniſse über den Vorgang in der Volta'schen Kette natürlich wenig angemessen seyn. Sie werden in einer gröſseren Leitungsfähigkeit gesucht, welche die Säule durch die Gegenwart des Sauerstoffs dadurch annehmen soll, daſs die Platten bei ihrer Oxydation gleichsam näher aneinander und an die feuchten Tuchscheiben gepreſst werden.

Eine vor Kurzem erschienene Abhandlung des Herrn Adie [1]) hat denselben Gegenstand wieder aufgefaſst. Er hat die Absorption, welche ein Theil der atmosphärischen Luft durch die Kette erfährt, bestätigt, und eben so das Aufhören der galvanischen Thätigkeit beobachtet, wenn die in der Leitungsflüssigkeit enthaltene Luft verzehrt war, während er den Strom wieder eintreten sah, wenn er der Luft neuen Zutritt gestattete. Die Versuche sind nicht allein mit destillirtem Wasser angestellt, sondern auch mit Salzlösungen. Den Ort der reichlichsten Absorption fand Hr. Adie an der negativen Platte, indem er über die beiden Platten einer Zinkplatinkette kleine mit Sauerstoff gefüllte Glocken stürzte. Zur Erläuterung der ganzen Erscheinung ist noch ein Versuch angeführt, bei welchem zwei möglichst gleichartige Zinkplatten abwechselnd von Sauerstoff umgeben und zu einer Kette verbunden wurden. Die im Sauerstoff stehende Platte zeigte sich immer negativ. Um die mitgetheilten Erscheinungen erklären zu können, glaubt Hr. Adie annehmen zu müssen, der Elektrolyt sey eigentlich nicht Wasser, sondern ein höheres Oxyd des Wasserstoffs, auch nicht das bekannte, sondern ein noch höheres, da es schon durch bloſse Berührung mit Eisen oder Zink zersetzt werde, wie sich dieſs in der Wirkung der zuletzt beschriebenen Zinkzink- und der analogen Eiseneisenkette zeige. Hr. De la Rive [2]) hat diesen Apparat in die Klasse der Gasbatterien verwiesen, wohin er augen-

1) *Edinb. new philos. Journal, XXXVIII, p.* 97; *XXXIX, p.* 327 *.

2) *Arch. des sciences phys. et nat., I, p.* 167 *.

scheinlich gehört, und die Erklärung, welche er für deren Wirksamkeit gegeben hat [1]), auch auf ihn übertragen. Nach ihm besteht die Thätigkeit des Sauerstoffs darin, daſs er die Zinkplatte, welche er umgiebt, oxydirt, und sie dadurch weniger fähig macht Wasser zu zersetzen. Die andere Platte wird deshalb positiver, und der Wasserstoff, der durch den Strom zur negativen Platte geführt wird, verbindet sich mit dem dort befindlichen Sauerstoff, und verstärkt dadurch den Strom.

Was die Versuche selbst anbetrifft, so darf man von denjenigen derselben, welche mit hermetisch verschlossenen Gefäſsen angestellt sind, nicht sogleich schlieſsen, daſs die Abwesenheit der Luft der Grund zum Aufhören des Stromes ist. Es spielt hierbei vielmehr die von Simon [2]) beobachtete Erscheinung mit, daſs in solchen Gefäſsen der starke Druck die Gasentwicklung, und somit die ganze Thätigkeit der Kette verhindert. Ein Gegenversuch hierzu ist der von Biot und Cuvier erwähnte, daſs unter der Glocke der Luftpumpe die Säule nicht unwirksam wurde, wiewohl sie möglichst wenig von Luft umgeben war. Man muſs also vor allen Dingen dafür sorgen, daſs der Druck in den zu vergleichenden Ketten, deren eine lufthaltige, die andere luftfreies Wasser zum Elektrolyten hat, derselbe bleibe. Auch das Versiegeln der Gefäſse, welches Hr. Adie anwandte, ist schon ein zu fester Verschluſs, wiewohl nach Voigt's [3]) Versuchen dasselbe die Gasentwicklung nicht völlig aufhebt, sondern bei starkem Druck kleine Wassertröpfchen hindurchläſst. Bei den Versuchen, welche ich über die Wirkung des freien Sauerstoffs in der Kette angestellt habe, umging ich in der Regel den luftdichten Verschluſs dadurch, daſs ich aus der Leitungsflüssigkeit ein capillares Rohr durch den übrigens dicht schlieſsenden Kork führte, das mit derselben Flüssigkeit gefüllt und auſsen durch

1) *Arch. de l'Electr., III, p.* 525.

2) Gilbert's Annalen, Bd. 10, S. 297 *.

3) Ibid. Bd. 10, S. 298 *; aus Voigt's Magazin, Bd. 2, S. 555.

eine Flüssigkeit abgesperrt war. Die Ergebnisse der Versuche selbst zeigen, daſs ein solcher Verschluſs den Eintritt der äuſseren Luft lange genug verhindert, um dadurch keine Irrthümer in der Beobachtung hervorzubringen.

Das Aufhören des Stromes, das ich übrigens selbst in dicht versiegelten Gefäſsen auch nach Wochen niemals vollständig gefunden habe, kann in zwei Dingen begründet seyn: in einer Verminderung der elektromotorischen Kraft, oder in einer Zunahme des Widerstandes der Kette. Um dieſs zuerst zu unterscheiden, stellte ich zwei Platinzinkketten, deren eine mit luftfreiem, die andere mit lufthaltigem Wasser gefüllt war, so zusammen, daſs die beiden Platinplatten und die beiden Zinkplatten mit einander verbunden waren. An einem in diese Verbindung eingeschalteten Galvanometer wurde bei einem Versuch gar kein Ausschlag bemerkt, bei zweien anderen zeigte sich ein sehr geringer Strom im Sinne des im luftfreien Wassers stehenden Paares, der an meinem Galvanometer einen Ausschlag von 1° bis 3° erzeugte. Die beiden Elemente wurden hierauf zu einer zweipaarigen Säule mit einander verbunden, so daſs beide eine Zeit hindurch von einem Strom von derselben Intensität durchlaufen wurden. Beide Verbindungen wurden durch eine kleine Wippe hergestellt, deren Einrichtung man sich leicht ohne weitere Beschreibung vorstellen wird. Wurde jetzt schnell die vorige Verbindung mit dem Galvanometer wieder hergestellt, so überwog die Kette im lufthaltigen Wasser so stark, daſs die Nadel bis zu 10, 12 und 15 Grad ausschlug. Die Veränderung, welche die Ketten hierbei erfahren haben, muſste an der elekmotorischen Kraft vorgegangen seyn, da eine Veränderung des Widerstandes beiden Ketten in gleichem Grade zukommt, also keine Ablenkung im Galvanometer hervorrufen kann. Offenbar war der elektromotorische Zustand des im luftfreien Wasser stehenden Paares verändert, entweder dadurch, daſs das Platin in demselben positiver als das andere Platin, oder das Zink negativer geworden war als das Zink im lufthaltigen Wasser. Aus der reichlichen Absorption, welche der Sauer-

Sauerstoff in der Umgebung des Platins erfährt, läſst sich schon vermuthen, daſs das Erstere der Fall ist; um indeſs hierüber gröſsere Bestimmtheit zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an:

In den nach unten convexen Kork eines weithalsigen Glases waren zwei Glasröhren eingesetzt, deren Länge etwa 3 Zoll, der Durchmesser $\frac{1}{2}$ Zoll betrug. Ungefähr die Hälfte der Röhren ragte frei über den Kork heraus; ihre oberen Enden waren durch Korke geschlossen, durch deren einen ein amalgamirter Zinkstreifen, durch den anderen ein Platinstreifen gesteckt war, welche beide fast bis zum unteren Ende der Röhren reichten; beide obere Röhrenenden waren luftdicht verkittet. Auſser den weiten Röhren waren noch zwei capillare Röhren durch den Kork gesteckt, welche unter der Mündung der weiten Röhren aufwärts gebogen, und in dieselben bis zu einer Höhe von ungefähr 2 Zollen aufwärts geführt waren. Oberhalb des Korkes waren diese Röhren zur Seite und wieder abwärts gebogen. Um den ganzen Apparat mit luftfreiem Wasser zu füllen, wurde zuerst das Glas völlig angefüllt und der Kork lose aufgesetzt. Durch Umkehren der Vorrichtung wurden die Röhren gänzlich gefüllt. Der Kork wurde noch einmal gelüftet und das Glas bis zum Ueberflieſsen mit kochendem Wasser gefüllt, worauf der Kork, der zuvor mit leichtflüssigem Siegellack innen und auſsen gänzlich überzogen war, fest aufgedrückt und die Rinne in der Umgebung desselben dicht verkittet wurde. Beim Aufdrücken entweicht das überschüsssige Wasser durch die Capillarröhren, welche sogleich unter die Oberfläche von ebenfalls ausgekochtem Wasser getaucht wurden. Nachdem der Apparat in dieser Stellung erkaltet war, wurden die beiden freien Metallenden mit dem Galvanometer verbunden. Von den wiederholten Versuchsreihen, welche ich mit Apparaten dieser Art, theils mit Wasser, theils mit schwachen Lösungen gefüllt, anstellte, seyen hier von einer die Zahlenwerthe gegeben, bei welcher der Elektrolyt destillirtes Wasser war.

Ursprüngliche Ablenkung . . . . 27°
Nach drei Tagen 4
Durch die eine Capillarröhre wurden einige Luftblasen in die das Zink enthaltende Röhre geführt; die Nadel ging auf 12
war aber nach 16 Minuten wieder auf . . . 4
Einige Luftblasen wurden zum Platin gegeben. Die Nadel ging auf 47
Nach vier Stunden stand sie auf 43
und nach drei Tagen auf . . . . 42.

Der ganze Apparat wurde umgekehrt, um die Röhren wieder mit Wasser zu füllen, das nun freilich nicht mehr ganz luftfrei war.

Nach einer halben Stunde war die Nadel zur Ruhe gekommen bei . . . . 8°
Luft wurde zum Zink gelassen 18
Nach 35 Minuten 8
Durch Umkehren wurde die Röhre wieder gefüllt.
Luft wurde zum Platin gelassen 52
Nach sechs Tagen 50
Nach vierzehn Tagen . . . . 44.

Die anderen Versuchsreihen waren der vorliegenden ganz entsprechend, und zeigen unzweifelhaft, daſs der Sauerstoff, wenn er das Platin umgiebt, eine Schwächung der elektromotorischen Kraft verhindert, oder wenigstens vermindert, welche ohne seine Anwesenheit eintreten *würde*. Diese Schwächung kann in nichts Anderem bestehen, als in einer Ladung durch den freiwerdenden Wasserstoff. Indem sich der Sauerstoff mit ihm im Entstehungsmomente verbindet, vermindert sich sein Volumen, wenn nämlich die Wirkung der Kette schwach genug ist, um nicht reichlicheren Wasserstoff zu entwickeln, als durch diesen Proceſs verbraucht werden kann. Die negative Platte wird dabei möglichst depolarisirt, und also der Strom wieder verstärkt.

Diese Erklärungsweise der in Rede stehenden Erschei-

nung schlieſst sich unmittelbar an diejenige an, welche Hr. Schoenbein [1]) von der Thätigkeit des Sauerstoffs in der Grove'schen Gasbatterie gegeben hat. Daſs das Eintreten des Gases in die Röhre, welche das Zink enthält, doch auch eine kleine Stromverstärkung herbeiführt, liegt gewiſs gröſstentheils an der Erschütterung, welche die Leitungsflüssigkeit dadurch erfährt. Daſs der Sauerstoff selbst dabei keine wesentliche Rolle spielt, ist wohl aus der äuſserst kurzen Dauer der gröſseren Stromstärke klar.

Ein Gegenversuch bestätigt die gegebene Erklärung von der Thätigkeit des freien Sauerstoffs in der Kette. Es wurde eine kleine constante Kette, nach Art der Daniell'schen, gebildet, aus einem mit ausgekochtem Wasser gefüllten Gefäſse, und einer Glasröhre, welche durch den Kork dieses Gefäſses luftdicht gesteckt, unten mit Blase verbunden, und mit ausgekochter Kupfervitriollösung gefüllt war. Durch den Kork des gröſseren Gefäſses waren auſserdem im amalgamirten Zinkstreifen durch einen kleinen Kork, der die Röhre oben verschloſs, ein Kupferdraht und zwei dünne Glasröhren geführt. Die Kette gab bei einem Versuch eine Ablenkung von 62°, beim zweiten einen von 26°, welche beide durch Einblasen von Luft nicht im geringsten vergröſsert wurden. Wo also die Ladung des negativen Metalls anderweitig schon aufgehoben ist, bleibt der Sauerstoffzutritt unwirksam.

Die angeführte Erklärung, welche Hr. De la Rive gegeben hat, scheint mir auf unsere Erscheinung gar nicht anwendbar, ja selbst nicht auf den Fall, für welchen sie gemacht ist. Eine Zinkplatte, welche von freiem Sauerstoff umgeben ist, soll durch diesen oxydirt und dadurch unfähiger werden, das Wasser zu zersetzen. Dieſs der elektrochemischen Hypothese zu Gefallen zugegeben, so widerspricht dem das Folgende: Der durch den Strom entbundene Wasserstoff soll zum Sauerstoff gehen, sich mit ihm verbinden, und dadurch den Strom verstärken. Wenn aber der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet,

1) Poggend. Ann., Bd. 58, S. 367 (und neuerdings, Bd. 74, S. 241 *.)

so entzieht er denselben dem Zink, dieſs müſste also jetzt weniger direct und mehr auf Kosten des Wassers oxydirt werden, so daſs die Verbindung beider Gase, statt den Strom zu verstärken, ihn gerade schwächen müſste.

Noch eine Bemerkung sey mir erlaubt über eine Angabe des Hrn. Adie. Für die Nothwendigkeit des Sauerstoffs zur Stromerregung führt er an, daſs der Strom bedeutend schwächer sey, wenn das Wasser stark erwärmt werde. Ein Strom, der die Galvanometernadel auf 50° trieb, so lange die Leitungsflüssigkeit die gewöhnliche Temperatur hatte, bewegte sie bei kochendem Wasser nur bis 5°. Dieſs scheint meiner Ansicht zu widersprechen, da ja gerade in kochendem Wasser eine möglichst geringe Ladung stattfindet. Ich muſs indeſs diese ganze Angabe für irrig halten, da nach den neueren Untersuchungen von Ohm [1]) und Hankel [2]) gewiſs kein Zweifel mehr bleibt, daſs die Erwärmung der Leitungsflüssigkeit deren Widerstand ebenfalls vermindert, so daſs also der Zähler des, die Stromintensität vorstellenden, Bruches durch ein solches Erwärmen vergröſsert, sein Nenner verkleinert wird. Ein paar ganz einfache Versuche zeigten mir übrigens auch ein Resultat, wie ich es erwartete; ein kleines Kupferplatinpaar, bestehend aus Drähten beider Metalle, war in kaltes lufthaltiges destillirtes Wasser getaucht, und erregte am Galvanometer eine Ablenkung von 45°. Beim Erwärmen des Wassers stieg die Ablenkung, und blieb bei dauerndem Kochen in kleinen Schwankungen zwischen 60° und 65°. Nach dem Erkalten bei Luftzutritt sank der Strom wieder auf 42°. Damit die veränderliche Flüssigkeitshöhe während des Versuches keine Beobachtungsfehler herbeiführen konnte, waren beide Drähte in Glasröhren eingeschmelzt, und ihre kurzen, unten hervorragenden Enden ganz unter Wasser getaucht. — Die von Biot und Cuvier gemachte Beobachtung, daſs im luftverdünnten Raume die Stromstärke sich

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 63, S. 403 *.

2) Ibid. Bd. 69, S. 255 *.

nicht so vermindert, schlieſst sich übrigens meiner Erklärungsweise sehr gut an, und kommt mit Hrn. De la Rive's [1]) Bemerkung überein, daſs eine Verminderung des Drucks die Ladung ebenfalls verringert. —

Nach den vorstehenden Untersuchungen scheint mir die Rolle, welche der freie Sauerstoff in der Kette spielt, völlig klar zu seyn. Sie zeigen besonders, daſs die Wirkung dieses Gases nicht etwa eine primär elektromotorische ist, sondern in sofern eine secundäre, als sie die sonst stattfindende Stromschwächung vermindert. Hierdurch wird zugleich die im Sinne der elektromotorischen Hypothese ausgesprochene Ansicht zurückgewiesen, als könne der Strom einer mit destillirtem Wasser gefüllten Kette nur durch die Oxydation des positiven Metalles auf Kosten des freien Sauerstoffs entstehen. Ein solcher Proceſs würde aber auch, vom streng elektrochemischen Standpunkte aus gesehen, keine Elektricität erregen, wie denn Faraday ausdrücklich sagt: es ist von der äuſsersten Wichtigkeit zu bemerken, daſs der Sauerstoff in einem eigenthümlichen Zustande seyn muſs, nämlich im Zustande der Verbindung, und zwar in einer solchen Verbindung, welche ein Elektrolyt ist [2]).

IV. *Ueber die Longitudinalstreifen im Sonnenspectrum; von H. Knoblauch.*

Die im prismatischen Sonnenbilde auftretenden, gegen die Fraunhofer'schen Linien senkrecht gerichteten Streifen, welche in besonderer Deutlichkeit wahrgenommen werden, wenn man hinter dem Prisma eine Linse anbringt, sind der Gegenstand specieller, zum Theil sehr sorgfältiger Untersu-

1) *Compt. rend.*, *XVI*, *p.* 772 *. — Poggend. Ann., Bd. 59, S. 420 *.

2) *Exp. Res. p.* 921 *.

Digitized by Google

chungen zuerst von **Zantedeschi** [1]), dann von **Ragona-Scinà** [2]) und **Wartmann** [3]) gewesen.

Es hat sich aus allen diesen Beobachtungen ergeben, daſs sie an Zahl und Schärfe abhängig sind:

1) von der Weite des Spalts, durch den die Strahlen in das Zimmer gelangen [4]);

2) von der Entfernung und Stellung des Prismas in Bezug auf den Spalt und die Linse [5]);

3) von dem Stande der Sonne und der Beschaffenheit der Atmosphäre während der Beobachtung [6]).

Die Natur des Spaltes [7]) und des Prismas [8]) soll nach den bisherigen Versuchen keinen Einfluſs auf die gedachten Linien ausüben.

In der Erklärung derselben weichen die verschiedenen Beobachter von einander ab. **Zantedeschi** leitet sie von

1) In seinem schätzbaren Werke: *Ricerche fisico-chimico-fisiologiche sulla luce. Venezia* 1846. *Cap. III dei risultamenti ottenuti da una nuova analisi dello spettro luminoso, p.* 47, namentlich von *p.* 70 an.

Esperienze su nuove linee nere e luminose dello spettro solare. Raccoltà fis. chim. ital. 1846. *I, p.* 373 (Auszug aus dem Vorigen).

2) *Sulle righe trasversali e longitudinali dello spettro luminoso e su taluni fenomeni affini. Memoria I. Raccolta fis. chim. ital.* 1847. *II, p.* 483. *Memoria II. Raccolta* 1848. *III, p.* 17.

3) *Sur de nouvelles lignes annoncées dans le spectre solaire. Archives des sc. phys. et nat.* 1848. *VII*, 33.

4) Zantedeschi, *Ricerche, p.* 72, 73. *Raccolta, I, p.* 374, 375; *II, p.* 508. — Ragona-Scinà, *Raccolta II, p.* 489. — Wartmann, *Archives, VII, p.* 34.

5) Zantedeschi, *Ricerche, p.* 71 bis 73. *Raccolta I, p.* 374, 375; *II*, 508. — Ragona-Scinà, *Raccolta III, p.* 36 ff. — Wartmann, *Archives VII, p.* 34.

6) Zantedeschi, *Ricerche, p.* 71, 73, 74, 79. — *Raccolta I, p.* 375. — Ragona-Scinà, *Raccolta II, p.* 495 ff., 498. — Wartmann, *Archives VII, p.* 34 bis 36.

7) Ragona-Scinà, *Raccolta II, p.* 489 ff. — Wartmann, *Archives VII, p.* 34.

8) Ragona-Scinà, *Raccolta II, p.* 498. — Wartmann, *Archives VII, p.* 34.

Digitized by Google

einer wechselnden Reflexion, Brechung und Dispersion [1]) oder von einer Beugung der Lichtstrahlen [2]), später von einem Einflusse der verschiedenen Farben auf einander [3]) her, verbunden mit atmosphärischen Einwirkungen [4]). Wartmann hält sie dagegen für ein durch Reflexion herbeigeführtes Interferenzphänomen [5]).

Hr. Prof. G. Karsten und ich haben zum Theil gemeinschaftlich die in Rede stehenden Untersuchungen wiederholt. Wir lieſsen die von dem Spiegel eines Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen durch einen Spalt in ein verfinstertes Zimmer eintreten, zerlegten sie durch ein Prisma, hinter dem eine Dollond'sche Objectivlinse von 4,5 Fuſs Brennweite aufgestellt war, und beobachteten das so entstehende Farbenbild, wie es sich auf einer weiſsen verschiebbaren Tafel darstellte.

Es haben sich dabei die obigen Angaben bestätigt gefunden, mit Ausnahme dessen, was über *die Natur des Spaltes* gesagt worden ist. In dieser Beziehung haben wir mit Bestimmtheit wahrgenommen, daſs die Beschaffenheit der Wände des Spaltes in der That den entschiedensten Einfluſs auf die gedachten Streifen ausübt. — Um hierbei nicht durch Nebenerscheinungen getäuscht zu werden, lieſsen wir, mit Hinweglassung des Spiegels, auch das directe Sonnenlicht bei völlig ungetrübtem Himmel durch die Schneiden hindurchgehen, welche aus Metall, Holz, Papier, Ruſs oder einem dieser Körper von verschiedenem Grade der Rauhheit bestanden. Wir haben dabei jedesmal, auſser den constanten Fraunhofer'schen Linien, die sie durchkreuzenden *Longitudinalstreifen* erkennen und *die Veränderungen verfolgen können, welche sie, der gröſseren*

1) *Ricerche*, *p.* 76.

2) *Raccolta I*, *p.* 376.

3) *Raccolta II*, *p.* 507.

4) Am angef. Orte Note 6 der vorigen Seite. Ferner: *Ricerche*, *p.* 78. — *Raccolta I*, *p.* 376; *II*, *p.* 508.

5) *Archives*, *VII*, *p.* 35.

oder geringeren Vollkommenheit der Wände des Spaltes gemäſs, erleiden.

Diese Beobachtung veranlaſste mich zu untersuchen, ob auch *die Beschaffenheit des Spiegels*, der bei den vorgedachten Versuchen angewandt wurde, einen merklichen Antheil an der fraglichen Erscheinung habe [1]). Ich stellte daher die Experimente, nach Entfernung der Schneiden, mit verschiedenen reflectirenden Körpern an, nämlich ungleichen Metallen und Gläsern oder verschiedenen Stellen eines und desselben Spiegels, denen ich entweder unmittelbar oder durch Aufstreuen eines feinen Pulvers eine ungleiche Fähigkeit zu reflectiren gegeben hatte. In allen diesen Fällen erhielt ich, *nach dem Zustande der reflectirenden Fläche, verschiedene Streifen im prismatischen Sonnenbilde*, welche bei dieser Anordnung des Apparats natürlich nicht von den Fraunhofer'schen Linien begleitet waren.

Ohne Spalt und ohne Spiegel waren bei vollkommen heiterem Himmel nicht die geringsten Streifen im Sonnenspectrum wahrzunehmen.

Es muſste nach diesen Ergebnissen im höchsten Grade wahrscheinlich seyn, daſs die der Prüfung unterworfenen Linien unter den angeführten Verhältnissen nur von Fehlern der Apparate herrührten. Dieſs noch näher zu ermitteln, stellte ich, ohne das Prisma anzuwenden, die Linse senkrecht gegen die einfallenden Strahlen auf, so daſs sich auf einer Wand hinter derselben das Bild des Spalts und des durch ihn sichtbaren Theiles des Spiegels in vergröſsertem Maaſse darstellte. Die Sicherheit, mit der sich in diesem Bilde unter geeigneten Umständen diejenigen Punkte auffinden lieſsen, welche den dunkeln Longitudinalstreifen im Spectrum entsprachen, und welche sich beim Spalt als Verengungen, beim Spiegel als unvollkommenere Stellen erwiesen, hat die obige Vermuthung in mir zur Gewiſsheit erhoben.

Der ganze Zusammenhang der Erscheinung ist also der,

1) Gegen die Vermuthung von Ragona-Scinà (*Raccolta II, p.* 489, 498) und Wartmann (*Archives VII, p.* 34).

daſs die Sonnenstrahlen, welche durch den verticalen Spalt in das Zimmer eingetreten sind, an gewissen Punkten eine geringere Intensität haben, theils in Folge der Reflexion von matteren Stellen des Spiegels, theils in Folge ihres Durchgangs durch engere Stellen des Spalts, welche auch bei den besten Schneiden nicht ganz zu vermeiden sind. — Diese Schwächung, welche sich bei der Ankunft der Strahlen auf der Vorderfläche des vertical aufgestellten Prismas nur auf einzelne Punkte bezieht, erstreckt sich nach der prismatischen Zerlegung natürlich auf ganze Linien, welche das Farbenbild der Länge nach in horizontaler Richtung durchziehen.

Es leuchtet ein, daſs die gesammte Erscheinung dieser Linien, welche von dem Grade der Lichtverminderung abhängt, wesentlich durch die Weite des Spalts bedingt wird.

Der Ort, an dem sich die Streifen hinter der Linse darstellen, wird durch die Entfernung des Spiegels und des Spalts vom Prisma, so wie durch die Stellung des letzteren zur Linse bestimmt, da alle diese Umstände auf die Divergenz der zur Linse gelangenden Strahlen und somit auf die Lage ihrer Vereinigungspunkte hinter derselben einwirken. — Der Stand der Sonne hat auf die gedachte Erscheinung nur in sofern Einfluſs, als er die Stelle des Spiegels bedingt, von welcher die, durch den Spalt hindurch in's Zimmer gesandten Strahlen reflectirt werden, und die Richtung, in der sie auf den Spiegel einfallen. — Die ungleiche Beschaffenheit der Atmosphäre, namentlich die Gegenwart von Wolken, führt, indem sie die Intensität der Strahlen stellenweise vermindert, ähnliche Verhältnisse wie die bereits betrachteten herbei.

Die Substanz des Prismas kann nicht die Streifen selbst, sondern, ihrem Brechungs- und Dispersionsvermögen gemäſs, nur den Ort, an dem sie sich bilden, verändern.

Daſs dieser Ort in Bezug auf den, an welchem die Fraunhofer'schen Linien am deutlichsten hervortreten, beliebig verlegt werden kann, bedarf nach dem Mitgetheilten kaum der Erwähnung. Man hat in dieser Hinsicht bei dem

Digitized by Google

Vergleiche beider Gruppen von Linien nur zu bedenken, daſs die Fraunhofer'schen durch Strahlen gebildet werden, welche parallel mit einander das Prisma erreichen, während die Longitudinalstreifen von solchen herrühren, welche, je nachdem sie dem Spalt, Spiegel oder Wolken angehören, in ungleicher Weise divergirend zum Prisma gelangen.

Diese Andeutungen werden hinreichen, um zu zeigen, wie sich von unserem Gesichtspunkte aus alle bis jetzt bekannten Thatsachen in Bezug auf die Longitudinalstreifen erklären lassen. — Uebrigens zweifle ich nicht, daſs eine Wiederholung der beschriebenen Versuche auch andern Beobachtern die Ueberzeugung verschaffen wird, *daſs das Auftreten jener Streifen*, den bisher ausgesprochenen Vermuthungen entgegen, *im Wesentlichen eine nur durch die Mängel der Apparate herbeigeführte Erscheinung ist.*

V. *Fortgesetzte magnetische Versuche; von Paul Wolfgang Haecker in Nürnberg.*

Ein Magnetstab, der im Verhältniſs zu seiner Länge eine merkliche Breite besitzt, kann auf zweierlei Art magnetisirt werden; entweder halbirt die Indifferenzlinie die Länge, wie es bei allen gewöhnlichen Magneten der Fall ist, oder wenn man ihn transversal magnetisirt, so halbirt die Indifferenzlinie die Breite. Im ersten Fall schwingt der Magnet in horizontaler Lage, im zweiten muſs aber der Magnet, wenn er im magnetischen Meridian schwingen soll, in verticaler Richtung stehen. Ich werde mich daher der Ausdrücke horizontaler und verticaler Schwingungsdauer bedienen, und unter letzterer Benennung immer die Schwingungsdauer derjenigen Magnete verstehen, welche transversal magnetisirt sind. Damit das Verhältniſs der verticalen zur horizontalen Schwingungsdauer aufgefunden werden konnte, wurden folgende sechs Platten und ein Magnet-

Digitized by Google

stab, zuerst auf die gewöhnliche Art, hernach transversal, magnetisirt, und jedesmal ihre horizontale, dann verticale Schwingungsdauer untersucht. Um den Einfluſs, welchen die Breite auf das Drehungsmoment ausübt, nicht in Rechnung bringen zu dürfen, so lieſs ich die Platten, welche ungefähr $\frac{1}{2}$ Linie dick waren, bei Untersuchung der horizontalen Schwingungsdauer immer auf der schmalen Seite schwingen. Zur Bestimmung einer constanten Einheit für die Schwingungsdauer bediente ich mich der Formel:

$$c=\frac{t}{\sqrt{l}\sqrt[3]{w}},$$

wo *log c* die Schwingungsdauer einer französischen Cubiklinie in Quarten bedeutet, und das Volumen in französischen Cubiklinien ausgedrückt ist; hiebei ist jedoch zu bemerken, daſs dieses nicht die wirkliche Schwingungsdauer einer Cubiklinie, sondern nur das Verhältniſs der magnetischen Kraft zum Volumen, in Zeit der Schwingungsdauer ausgedrückt, bedeutet. Denn für die wahre Schwingungsdauer dieses Volumens muſs dieser Werth noch mit der Gröſse $\frac{\sqrt{l^2+b^2}}{l}$ multiplicirt werden. Der Werth dieser Gröſse ist nur von dem Verhältniſs der Länge zur Breite, aber nicht von der magnetischen Kraft abhängig, und ist bei den bezeichneten Versuchen so klein, daſs ihr Einfluſs gar nicht bemerkbar ist; man muſs sich dieselbe jedoch immer als beigeschrieben hinzudenken, wo sie nicht angemerkt ist. Was die Breite in Betreff der Drehungsmomente bei der horizontalen Schwingungsdauer ist, das ist die Dicke bei der verticalen Schwingungsdauer; ihr Einfluſs ist nur bei dem Stab No. 7, welcher 2,897 Linien Dicke hat, bemerkbar, und wurde daher auch hier gehörig in Rechnung gebracht.

Ehe wir jedoch das Verhältniſs der verticalen zur horizontalen Schwingungsdauer genauer untersuchen, wollen wir zu derjenigen Volumeneinheit zurückkehren, wo Pendel- und Magnetschwingungen zusammenfallen, und wo die Zeit für die Pendelschwingung

Digitized by Google

$$t = \pi \sqrt{\frac{2l}{3g}} \,.\, \sqrt{2}$$

ist. Diese Volumeneinheit ist, wie aus den früher bekannt gemachten Versuchen hervorgeht, ein Cubus, und die Gröſse dieser Cubi hängt von der Stärke der magnetischen Kraft ab. Diese Cubi haben die Eigenschaft, daſs ihre Schwingungsdauer den Quadratwurzeln ihrer Länge proportional ist; man kann daher

ihre Länge	$=1$
ihre Masse oder Volum	$=1$
und ihre Kraft	$=1$

setzen, und sie in Beziehung auf die Schwingungsdauer als Massen oder Volumeinheiten so betrachten, als ob von ihnen das Verhältniſs der magnetischen Kraft zur Masse seinen Anfang nähme. Ist daher die Lähge eines solchen Cubus $=m$, so ist sein Querschnitt $=mm$. Die Schwingungsdauer der Volumeneinheit von der Länge m sey $=c_0$, so ist die Gleichung für die Schwingungsdauer eines jeden magnetischen Cubus, wenn l die Länge, w den Querschnitt bezeichnet

$$t = c_0 \sqrt{lm} \,.\, \sqrt[3]{wmm \frac{\sqrt{l^2 + b^2}}{l}},$$

bei dem Cubus ist aber $w = ll$, und die Gleichung wird daher:

$$t = c_0 \sqrt{lm} \,.\, \sqrt[3]{llmm} \, \frac{\sqrt{l^2 + b^2}}{l} \qquad t = c_0 \sqrt[6]{l^7 m^7} \, \frac{\sqrt{l^2 + b^2}}{l};$$

die Schwingungsdauer der magnetischen Cubi verhalten sich daher bei gleichem Werthe von c wie:

$$\sqrt[6]{l^7} : \sqrt[6]{L^7}.$$

Da aber nach dem magnetischen Gesetz die Quadrate der Massen oder Volumen zunehmen wie die Cubi der magnetischen Kräfte, so darf, wenn t im Verhältniſs zu $\sqrt{l}\,\sqrt[3]{w}$ bleiben soll, bei jedem magnetischen Cubus lm nur um $\sqrt{lm}$ wachsen, wodurch wmm um $\sqrt{lm}$ abnimmt, daher:

$$l'm = w'mm$$

wird. Bei diesem Verhältniſs tritt der Gränzwerth der Länge ein, wo die Gleichung

$$t = c_0 \sqrt{lm} \,.\, \sqrt[3]{wmm} \qquad\qquad t = c_0 \sqrt[6]{l^5 m^5}$$

wird. Die Werthe der Gleichung

$$t = c \,.\, \sqrt{l} \,.\, \sqrt[3]{w}$$

liegen daher innerhalb der Gränzen:

$$lm = \sqrt{wmm}$$

bis

$$l'm = w'mm$$

oder

$$l' = w'm,$$

woraus sich ergiebt, daſs ein magnetischer Cubus, der sich verlängert, desto früher den Gränzwerth der Länge erreicht, je stärker seine magnetische Kraft oder je gröſser m ist, weil $\sqrt{lm}$ kleiner wird, daſs aber der entgegengesetzte Fall eintritt, wenn seine magnetische Kraft schwächer, oder m kleiner wird, weil alsdann $\sqrt{lm}$ gröſser wird. Die Gleichung

$$l = wm$$

zeigt auch, warum der Gränzwerth hier stattfindet; denn da das Moment, welches die Winkelgeschwindigkeit bestimmt, oder das Trägheitsmoment dem Quadrat der Länge proportional wächst, die magnetische Kraft einer Masse und ihr Verhältniſs zu derselben aber immer dieselbe und dem Volumen proportional bleibt, und von der Form unabhängig ist, so muſs die Winkelgeschwindigkeit abnehmen, wenn l^2 gröſser als $w^2 m^2$ wird. Wie sich die Schwingungsdauer ändert, wenn l gröſser als wm wird, ist aus früheren Versuchen bekannt, und die folgenden Versuche zeigen, wie sich die verticale Schwingungsdauer zur horizontalen verhält.

Gewicht und Volumen von sechs Platten und einem Magnetstab.

	Gewicht	Volumen.	Länge.	Breite.
No. 1	$2\frac{3}{4}$ Loth	*log* 2,73070	66 Lin.	$28\frac{1}{2}$ Lin.
- 2	$3\frac{1}{16}$ -	- 2,77745	68 -	$28\frac{1}{2}$ -
- 3	$3\frac{3}{16}$ -	- 2,79482	70 -	28 -
- 4	$3\frac{13}{16}$ -	- 2,87258	70 -	24 -
- 5	$3\frac{1}{4}$ -	- 2,80325	71 -	24 -
- 6	$1\frac{3}{4}$ -	- 2,53441	70 -	11 -
- 7	$8\frac{13}{16}$ -	- 3,23647	70 -	$8\frac{1}{2}$ -

Schwingungsdauer.

	log c.	Horizontale Schwingungsd.	Verticale Schwingungsd.	Berechnet.
No. 1	2,88691	3,50 Sec.	2,85 Sec.	2,70 Sec.
- 2	2,94521	4,17 -	3,17 -	3,10 -
- 3	2,97136	4,51 -	3,33 -	3,32 -
- 4	2,94450	4,50 -	3,06 -	3,17 -
- 5	2,99003	4,75 -	3,25 -	3,30 -
- 6	2,95770	4,06 -	1,98 -	1,95 -
- 7	3,05419	7,66 -	3,89 -	4,00 -

Es sey nun das Volumen einer Platte, welche länger ist als breit . . . . $= V$

Ihre Länge bei der horizontalen Schwingungsdauer . . . . $= L$

Ihre Breite, welche bei der verticalen Schwingungsdauer zur Länge wird . . . . $= l$

$\frac{V}{L}$ sey gleich dem kleineren Querschnitt . . . $= w$

$\frac{V}{l}$ sey gleich dem gröſseren Querschnitt . . . $= \Omega$

Die horizontale Schwingungsdauer sey gleich . $= T$

Die verticale Schwingungsdauer sey gleich . $= t$

so ist die Gleichung für die horizontale Schwingungsdauer

$$T = c \, . \sqrt{L} \, . \sqrt[3]{w} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (II)$$

und für die verticale Schwingungsdauer wird dieselbe, wie aus den Versuchen hervorgeht:

$$t = c \, . \sqrt{l} \, . \frac{\sqrt[3]{\Omega}}{\sqrt[6]{\frac{\Omega}{w}}} \qquad t = c \, . \sqrt{l} \, . \sqrt[6]{\Omega} \sqrt[6]{w},$$

oder:

$$t = c \, . \sqrt{l} \, . \frac{\sqrt[3]{\Omega}}{\sqrt[6]{\frac{L}{l}}} \qquad t = c \, . \sqrt[3]{l^2} \, . \frac{\sqrt[3]{\Omega}}{\sqrt[6]{L}} \quad (III)$$

wird die verticale Schwingungsdauer auf die gröſsere Länge *L* reducirt, so erhält man:

oder:

$$\left.\begin{array}{ll} t=c.\sqrt{L}.\dfrac{\sqrt[3]{w}}{\sqrt[3]{\dfrac{\Omega}{w}}} & t=c.\sqrt{L}.\dfrac{\sqrt[3]{w^2}}{\sqrt[3]{\Omega}} \\ t=c.\sqrt{L}.\dfrac{\sqrt[3]{w}}{\sqrt[3]{\dfrac{L}{l}}} & t=c.\sqrt[6]{L}.\sqrt[3]{l}.\sqrt[3]{w} \end{array}\right\} \text{(IV)}$$

dividirt man die Gleichung (II) durch die Gleichung (IV) so erhält man:

$$\frac{T}{t}=\sqrt[3]{\frac{\Omega}{w}} \quad \text{oder} \quad \frac{T}{t}=\sqrt[3]{\frac{L}{l}}.$$

Nach dieser Formel wurde nun die verticale Schwingungsdauer berechnet, und es zeigt sich zwischen Beobachtung und Rechnung eine sehr gute Uebereinstimmung. Um nun den Grund, worauf diese Gleichungen beruhen, und die Aenderung in der Schwingungsdauer klar einzusehen, so lasse man die verticale und horizontale Schwingungsdauer zusammenfallen. Dieses geschieht da, wo die Platte ein Quadrat wird, weil sie hier von beiden Seiten mit gleicher Kraft angezogen wird. Nun verwandle man z. B. die Platte No. 3 von dem Volumen $= log$ 2,79482, welche 70 Linien lang und 28 Linien breit ist, in ein Quadrat, dessen eine Seite 28 Linien lang ist, so ist die Schwingungsdauer dieses Quadrats nach der Gleichung:

$$t=c.\sqrt{l}.\sqrt[3]{w}=3{,}8713 \text{ Secunden;}$$

den andern Werth, welchen man noch erhält, wenn man obige Schwingungsdauer mit $\frac{\sqrt{l^2+b^2}}{l}$ multiplicirt, lassen wir unberücksichtigt. Verwandelt sich nun dieses Quadrat in eine Platte, welche 70 Linien lang wird, und die Breite von 28 Linien behält, so wird, wie die Versuche zeigen, die verticale Schwingungsdauer dieser um die

$$\frac{\sqrt{\frac{70}{28}}}{\sqrt[3]{\frac{70}{28}}}=\sqrt[6]{\frac{70}{28}}$$

kürzer als die Schwingungsdauer der Quadrate; die horizontale Schwingungsdauer wird aber um $\sqrt[6]{\frac{70}{28}}$ länger als die Schwingungsdauer des Quadrats. Aus diesen und den früher mitgetheilten Gleichungen lassen sich alle Aenderungen in der Schwingungsdauer, welche aus Veränderung der Form entstehen, bestimmen, und auch noch viele andere Wahrheiten aus denselben ableiten. Sollen die Versuche mit dem Transversalmagnetismus gelingen, so müssen die Platten oder Stäbe glashart seyn, und dürfen keine weichen Stellen haben, auch darf das Verhältniſs der Breite zur Länge nicht allzuklein, und dasjenige der Dicke zur Breite nicht allzugroſs oder der Querschnitt quadratisch seyn, ingleichen muſs man sich kräftiger und breiter Magnete beim Transversalmagnetisiren bedienen. Mit einem einzigen Magnet kann man nicht wohl transversal magnetisiren, sondern es sind immer zwei dazu nothwendig, welche so viel als möglich gleiche Kraft haben sollen. Die erwähnten Magnete wurden auf folgende Art transversal magnetisirt. Es wurden zwei hufeisenförmige Magnete, jeder von 100 Pfund Tragkraft, auf einen Tisch so gelegt, daſs ihre ungleichnamigen Pole einander gegenüber lagen, deren Entfernung von einander sich jederzeit nach der Breite der Magnete richtete. Da man aber hier von jedem Magnet nur einen Pol benutzen kann, so wurde die Platte quer über den Pol eines jeden Magnets so gelegt, daſs z. B. der Nordpol der einen zur rechten, der Südpol der andern zur linken Hand lag, und darauf gesehen, daſs die Mitte der Entfernung beider Magnete genau die Mitte der Platte halbirte, damit nicht eine Seite stärker magnetisirt würde als die andere; dann wurde die Platte in gerader Richtung auf einer Seite drei bis vier Mal hin- und hergezogen, darauf umgewandt, ohne daſs sie jedoch vom Magnet getrennt worden wäre, und, nachdem mit der andern Seite eben so verfahren worden war, rasch senkrecht in die Höhe abgehoben.

Aus dem Vorigen haben wir gesehen, daſs die Constante

c oder die Schwingungsdauer einer Cubiklinie auch durch die verticalen Schwingungen aufgefunden werden kann, und daſs er für den Werth derselben zwei Gleichungen giebt, entweder:

$$c = \frac{t}{\sqrt[6]{L}.\sqrt[3]{l}.\sqrt[3]{w}} \quad \text{oder} \quad c = \frac{t}{\sqrt{l}.\sqrt[6]{\Omega}.\sqrt[6]{w}} \quad \ldots\ldots (V)$$

aber es lassen sich nur sehr wenig Stäbe transversal magnetisiren, und wenn ein Magnet bei den Horizontalschwingungen sein gesetzliches Volumen nicht besitzt, so kann durch dieselben kein Werth von c gefunden werden, weil ein Magnetstab, der den Gränzwerth der Länge erreicht hat, bei unveränderter Länge durch Verminderung der Masse oder des Volumens seine horizontale Schwingungsdauer nicht mehr ändert. Es fragt sich nun, wie bei einem Magnet, der sein gesetzliches Volumen nicht besitzt, wie dieſs bei No. 6 der Fall ist, durch die horizontale Schwingungsdauer der Werth von c gefunden werden könne. Dieſs wird nur dadurch möglich, daſs für eine bestimmte Länge das gesetzliche Volumen und die dazu gehörige Schwingungsdauer, bei einer bestimmten unveränderlichen magnetischen Kraft, genau bekannt ist, um einen festen Werth bei Vergleichung der Schwingungsdauer anderer Magnete zu haben. Aber dieses gesetzliche Volumen wird nur durch die Gröſse derjenigen Volumeneinheit, wo Magnet- und Pendelschwingungen zusammenfallen, bestimmt, und es ist daher die genaue Bestimmung dieser Gröſse von groſser Wichtigkeit, weil ohne die Kenntniſs derselben viele Untersuchungen gar nicht angestellt werden können. Vermittelst der durch die früheren Versuche aufgefundenen Constante $\frac{l}{w}$ habe ich nun das gesetzliche Volumen eines Stabes von einem Pariser Fuſs oder 144 französischen Linien Länge folgendermaſsen so genau als möglich zu bestimmen gesucht.

Die Länge des einfachen Secundenpendels in Nürnberg ist unbekannt, sie kann aber von 440,50 französischen Linien nicht viel abweichen; dieſs giebt nach der Formel

$t = \pi \sqrt{\frac{2l}{3g}}$ für den zusammengesetzten oder physikalischen Pendel, die Länge von 660,75 franz. Linien. Der Logarithmus der Dichtigkeit oder das Gewicht einer franz. Cubiklinie Stahl wurde nach den zuverlässigsten Angaben zu 0,08884 im baierisch. Gewicht berechnet.

Bei meinen früheren Versuchen wurde die Einheit für die Schwingungsdauer zu einem baierisch. Loth Gewicht und einem franz. Zoll Länge angenommen, und der constante Werth für die Schwingungsdauer derselben

$= \log 0{,}43200$ in Secunden
$= \log 3{,}98830$ in Quarten

festgesetzt. Dividirt man diese Gröſse durch die Cubikwurzel von 240 und noch durch die sechste Wurzel von 12, so erhält man für die Schwingungsdauer eines baierisch. Grans als Cubus oder für $\log c_{\prime\prime} = 3{,}01504$ in Quarten für die Schwingungsdauer einer franz. Cubiklinie oder

$\log c_{\prime} = 3{,}04466$ in Quarten,

und wir erhalten bei dieser magnetischen Kraft für das gesetzliche Volumen eines Magnetstabes von 144 franz. Linien Länge folgende Werthe:

$\log$ Volumen $= 3{,}19492$ Gewicht $= 1922$ Gran oder 8 Loth 2 Gran baier. Gewicht.
$\log l = 2{,}15836$
$\log w = 1{,}03656$
$\log \frac{l}{w} = 1{,}12180$

Logarithmus der Länge derjenigen Volumeneinheit, wo Pendel- und Magnetschwingungen zusammenfallen, oder

$\log m_0 = -1{,}12180.$

Logarithmus der Schwingungsdauer dieser Volumeinheit oder

$\log c_0 = 1{,}73589$ in Quarten;

sind nun diese Gröſsen richtig und genau bestimmt, so müssen die drei Gleichungen

$$t = c_{\prime\prime} \sqrt[3]{p} \,.\, \sqrt[6]{l}$$
$$t = c_{\prime} \sqrt{l} \sqrt[3]{w}$$
$$t = c^5 \sqrt[6]{l_0 m_0^5}$$

gleiche Werthe geben. Es ist aber in allen drei Gleichungen

$$t = log\, 4{,}46936 \text{ in Quarten} = 8{,}19 \text{ Secunden.}$$

Dieses könnte nicht der Fall seyn, wenn nicht

$$c_1 = c_0 \sqrt[6]{m^7},$$

weil beide Cubi sind, und

$$l = wm$$

wäre. Hiebei ist der Einfluſs der Breite auf die Schwingungsdauer nicht in Rechnung gebracht; nehmen wir jedoch den Querschnitt quadratisch an, so beträgt die Schwingungsdauer zwei Quarten mehr. Diese angegebenen Werthe dienen nun bei allen künftigen Untersuchungen zur Grundlage.

Erst durch die Kenntniſs dieser Gröſsen sind wir im Stande den Werth von c bei dem Magnet No. 6 durch die horizontale Schwingungsdauer aufzusuchen. Es muſs nämlich, da derselbe 70 Linien Länge hat, die Schwingungsdauer und das Volumen nach diesen festen Gröſsen für eben dieselbe Länge berechnet werden. Die Schwingungsdauer wird erhalten durch die Proportion:

$$\sqrt[6]{144^5} : \sqrt[6]{70^5} = 8{,}19 \text{ Secund.} : 4{,}4875 \text{ Secund.};$$

da nun der Magnet No. 6 bei derselben Länge 4,06 Secunden Schwingungsdauer hat, so ist er stärker magnetisch. Das gesetzliche Volum für 70 Linien Länge nach den festen Gröſsen wird erhalten durch die Proportion:

$$144^2 : 70^2 = log\, 3{,}19492 : log\, 2{,}56840;$$

da nun der Magnet No. 6 stärker magnetisch ist, so hat er auch ein gröſseres gesetzliches Volum. Es verhalten sich aber bei dem Gränzwerth der Länge die gesetzlichen Volume umgekehrt, wie die Cubi der Schwingungsdauer, daher giebt die Proportion:

$$4{,}06^3 \text{ Secund.} : 4{,}4875^3 \text{ Secund.} = log\, 2{,}56840 : log\, 2{,}69884$$

das gesetzliche Volum für den Magnet No. 6 von 70 Linien Länge, wodurch also die Gröſsen gegeben sind, woraus man c findet.

Es ist daher das gesetzliche Volum:

$= \log 2{,}69884$

und das Gewicht:

$= 613{,}3$ Gran oder $2\frac{1}{2}$ Loth und $13\frac{1}{3}$ Gran.

$$\log l = 1{,}84510$$
$$\log w = 0{,}85374$$
$$\log \frac{l}{w} = 0{,}99136$$
$$\log c = 2{,}95770$$

in Quarten.

Logarithmus der Länge derjenigen Volumeinheit, wo Pendel und Magnetschwingungen zusammenfallen, oder

$$\log m_{00} = -0{,}99136.$$

Logarithmus der Schwingungsdauer dieser Volumeinheit, oder

$$\log c_{00} = 1{,}80111.$$

Bei diesen Werthen muſs

$$c\sqrt{l}\sqrt[3]{w} = c_{00}\sqrt[6]{l^5 m^5_{00}} = 4{,}06 \text{ Secund. und } c = c_{00}\sqrt[6]{m^7_{00}}$$

seyn, welche Werthe auch ganz genau erhalten werden.

Aus der Gleichung (V), wo c durch die verticale Schwingungsdauer bestimmt wird, erhält man das gesetzliche Volum für die horizontale Schwingungsdauer unmittelbar durch die Gleichung:

$$\sqrt[3]{w} = \frac{T}{c \cdot \sqrt{L}}.$$

Die verticale Schwingungsdauer kann aber auch noch auf einem andern Weg vermittelst des gesetzlichen Volums und der horizontalen Schwingungsdauer nach der Gleichung

$$\frac{T}{\sqrt[3]{\frac{\Omega}{w}}} = t$$

aufgefunden werden, welches im gegenwärtigen Fall verdient in besondere Betrachtung gezogen zu werden.

Das gesetzliche Volum bei dem Magnet No. 6 ist $= \log 2{,}69884$
Das wirkliche Volum ist . . . . $= \log 2{,}53441$
Nach dem gesetzlichen Volum ist Ω . . . . . $= \log 1{,}65745$
Nach dem gesetzlichen Volum ist w . . . . . . $= \log 0{,}85374$

Nach dem gesetzlichen ist $\sqrt[3]{\frac{\Omega}{w}}$ . . . . $= \log 0{,}26790$

Nun beachte man Folgendes. Bei der Platte No. 6 nimmt bei dem gesetzlichen Volum von dem Gränzwerth der Länge an die horizontale Schwingungsdauer nicht ab, wenn das Volum oder der Querschnitt q Mal kleiner wird, sondern dieselbe bleibt unverändert, dagegen nimmt aber die verticale Schwingungsdauer um $\sqrt[3]{q}$ ab, wenn der Querschnitt oder das Volum ohne Veränderung der Breite q Mal kleiner wird.

Zu dem Logarithmus $\sqrt[3]{\frac{\Omega}{w}}$	$= log\ 0{,}26790$
kommt daher noch die dritte Wurzel aus dem Quotienten, welcher entsteht, wenn das gesetzliche Volum durch das wirkliche dividirt wird, nämlich	$= log\ 0{,}05481$
	0,32271
Es ist aber die horizontale Schwingungsdauer des Magnets No. 6 $= 4{,}06$ Secunden oder T . . .	$= log\ 0{,}60853$
wird obiger Logarithmus davon abgezogen als	$= log\ 0{,}32271$
so ist die verticale Schwingungsdauer oder	$log\ t = 0{,}28582$

welches

1,95 Secunden

giebt; nach den Versuchen wurde aber die verticale Schwingungsdauer gleich

1,98 Secunden

befunden.

Die Kenntniſs von der kleinsten magnetischen Kraft, welche eine Masse besitzt, um Polarität äuſsern zu können, ist von nicht weniger geringerem Interesse. Um dazu zu gelangen, so wurde über die Pole zweier hufeisenförmigen Magnete, von 70 Pfund Tragkraft und 14 Pfund Gewicht, eine glasharte Platte in einer Entfernung von 9 Zoll gelegt. Nach Verlauf einer Viertelstunde wurde dieselbe untersucht, aber ohne allen Magnetismus befunden; auf diese Art wurde mit der Annäherung an die Magnete von Zoll zu Zoll fortgefahren. Bei 6 Zoll Entfernung waren an ein Paar einzelnen Stellen schwache Andeutungen von Magnetismus bemerkbar, ohne daſs jedoch Polarität vorhanden gewesen wäre; bei 5 Zoll Entfernung hatte jedoch die Platte

Digitized by Google

Polarität erhalten, und ihre Indifferenzlinie lag in der Mitte. Die Platte wog $3\frac{13}{16}$ Loth, war 70 Linien lang, 24 Linien breit, und der Logarithmus ihres Volumens ist gleich 2,87258. Ihre horizontale Schwingungsdauer betrug auf der schmalen Seite, wenn man die Schwingungen auf unendlich kleine reducirte

81,88 Secunden.

Dieses giebt für die Schwingungsdauer einer Cubiklinie oder für den Werth von c den

log 0,64814 in Secunden
$= log$ 4,20444 in Quarten;

nun ist die Frage, wie groſs ist hier die Volumeneinheit, wo Pendel- und Magnetschwingungen zusammenfallen, und welches Volum und welche Schwingungsdauer hat bei solcher magnetischen Kraft ein Magnetstab von 144 Linien Länge, bei dem Gränzwerth seiner Länge, wo $lm = wmm$ ist. Hier ist der Werth von c bekannt und gleich

log 4,20444

der feste Werth von $c_{,}$, nach welchen die Grö-
ſsen bestimmt wurden, ist gleich . . . . log 3,04466

Es verhalten sich aber bei denjenigen Volumeneinheiten, wo die Pendel- und Magnetschwingungen zusammenfallen, die Quadratwurzeln aus den Längen, wie die Schwingungsdauer, und bei den magnetischen Cuben von gleichem Volumen verhalten sich die Cubi der Schwingungsdauer umgekehrt wie die magnetischen Intensitäten; es verhält sich daher:

$$\sqrt{c_{,}^3} : \sqrt{c^3} = \overset{m_0}{-\log 1{,}12180} : \overset{m_{00}}{-\log 2{,}86147},$$

daher ist bei dieser magnetischen Kraft bei einem Stabe von 144 Linien Länge, bei dem Gränzwerthe derselben das gesetzliche Volum $= log$ 1,45525 und das Gewicht $= 35$ Gran:

$$\log l = 2{,}15836$$
$$\log w = -0{,}70311$$
$$\log \frac{l}{w} = 2{,}86147$$

Logarithmus der Länge derjenigen Volumeneinheit wo Magnet- und Pendelschwingungen zuſammenfallen, oder:

$$\log m_{00} = -2{,}86147$$

Logarithmus der Schwingungsdauer dieser Volumeneinheit, oder:

$$\log c_{00} = 0{,}86606 \text{ in Quarten}$$

die Schwingungsdauer dieses Stabes ist nach der Gleichung:

$$t = c_{00} \sqrt[6]{l^5 m^5_{00}} = 31{,}113 \text{ Secunden.}$$

Da nun die erwähnte Platte 70 Linien lang ist, so bestimme man für diese Länge bei dieser magnetischen Kraft das gesetzliche Volum, und die dazu gehörige Schwingungsdauer. Das gesetzliche Volum für diese Länge ist gleich *log* 0,82873 und das Gewicht $=$ 8,271 Gran, hiebei ist die Schwingungsdauer gleich *log* 1,23190 gleich 17,053 Secunden, die Platte wiegt aber $3\frac{13}{16}$ Loth oder 915 Gran, man kann sie daher als eine Masse betrachten, welche aus 110,63 kleiner Magnete zusammengesetzt ist, wovon jeder 8,271 Gran wiegt, 70 Linien Länge und eine Schwingungsdauer von 17,053 Secunden hat, wenn man daher diese Schwingungsdauer mit der Cubikwurzel aus $\frac{915}{8{,}271}$ multiplicirt, so muſs die Schwingungsdauer der Platte von 81,88 Secunden herauskommen, auch muſs

$$c_{00} \sqrt[6]{m^7_{00}} \sqrt{l} \cdot \sqrt[3]{w} = 81{,}88 \text{ Secunden seyn}$$

welche beide Werthe auch ganz genau erhalten werden.

Da nun das Gesetz, welches die magnetische Kraft befolgt, bekannt ist, so läſst sich auch etwas Näheres ermitteln über die Form der Magnete und über die Aeuſserung des Magnetismus nach den verschiedenen Formen, über die chemische und materielle Beschaffenheit der Masse, über die stärkste magnetische Kraft, welche derselben ertheilt werden kann, und unter welchen Umständen und Verhältnissen die gröſste Kraftäuſserung des Magnetismus stattfindet.

Bei meinen Versuchen hat sich gezeigt, daſs auch ungehärteter Stahl, wenn er die gehörigen Eigenschaften besitzt, eine bedeutende magnetische Kraft annimmt. Ob die-

selbe jedoch bleibend sey, darüber konnte ich nur durch die Zeit Aufschluſs erhalten. Ich habe daher vor dreizehn Monaten einen Magnetstab von ungehärtetem Stahl verfertigt, welcher $7\frac{3}{4}$ Loth wog, $16\frac{2}{3}$ Zoll lang, 5 Linien breit und $1\frac{1}{10}$ Linie dick war. Die Schwingungsdauer desselben betrug:

11,92 Secunden.

Vergleicht man diese Schwingungsdauer mit derjenigen, welche Stäbe von gehärtetem Stahl bei gleicher Länge und Masse besitzen, so ergiebt sich daraus eine nicht unbeträchtliche magnetische Kraft. Innerhalb des Zeitraums von dreizehn Monaten wurde die Schwingungsdauer sechsmal, zuletzt noch vor wenigen Tagen, untersucht, und folgendermaſsen befunden:

11,92 Secund.	11,88 Secund.	11,96 Secund.	11,90 Secund.
11,86 -	11,98 -	11,84 -	11,88 -

Hiebei wurde auf die Temperaturveränderung nicht Rücksicht genommen, die Beobachtungen zeigen aber hinlänglich, daſs die Kraft des Stabes unveränderlich geblieben ist.

Von dieser Eigenschaft des Stahls kann nun öfters mit Nutzen Gebrauch gemacht werden; denn da es bei manchen Versuchen vortheilhaft ist, sich langer Stäbe von geringer Masse zu bedienen, dieselben sich aber beim Härten immer etwas verziehen, so findet dieser Uebelstand bei ungehärteten nicht statt, und man ist dadurch in den Stand gesetzt, ihnen eine ganz vollkommen genaue Form zu geben. Will man sich aber eines Magnetstabes sowohl von gehärtetem als ungehärtetem Stahl zu genauen Messungen bedienen, so muſs man sich vorher von seiner unveränderlichen und bleibenden Kraft überzeugen, wobei man folgendermaſsen verfahren kann. Ist der Stab magnetisirt, so lege man an die beiden Polenden Eisenstäbe an, und reiſse sie ein paar Mal ab, wie man es bei Hufeisenmagneten zu thun pflegt, hernach lasse man ihn zwei bis drei Stunden ruhig liegen; darauf untersuche man seine Schwingungsdauer. Hat nun dieselbe nach Verfluſs von 24 Stunden zugenommen, so ist sich nicht auf denselben zu verlassen

und er ist zu genauen Messungen nicht zu gebrauchen, findet man aber, daſs derselbe noch seine frühere Schwingungsdauer hat, so kann man versichert seyn, daſs er später an seiner Kraft nichts mehr verliert, nur ist bei dieser Untersuchung mit aller Vorsicht darauf zu sehen, daſs kein anderer Magnet in seine Nähe gebracht werde.

Die genaue Durchführung aller von mir angegebenen Versuche ist sehr schwierig und kostspielig. Man kann sich aber von der Richtigkeit des magnetischen Gesetzes dadurch überzeugen, wenn man Magnetstäbe von 1 Par. Fuſs Länge von beliebigem Gewicht verfertigt, und versucht, ob man bei dieser Länge, ihre Masse mag so groſs oder so klein seyn als sie will, ihnen eine bleibende Schwingungsdauer ertheilen könne, welche viel kürzer als

7,25 Secunden.

ist.

Nürnberg, den 11. Febr. 1848.

VI. *Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von Hrn. C. C. Person.*

Professor der Physik an der Facultät der Wissenschaften in Besançon.

(*Ann. de chim. et de phys, N. S. III, T. XXI, p.* 295.)

Durch Betrachtungen, die ich weiterhin auseinandersetzen werde, bin ich zu glauben veranlaſst, daſs die latente Schmelzwärme wenigstens angenähert gegeben seyn müsse durch die Formel:

$$(n + t)\,\delta = l,$$

worin bezeichnet: l die latente Wärme, n eine Constante, t die Schmelztemperatur, und $\delta = C - c$ den Unterschied der specifischen Wärmen im flüssigen und starren Zustand. Die Formel sagt also, *daſs die latente Schmelzwärme gleich sey dem Unterschied der specifischen Wärmen im starren und*

flüssigen Zustand, so oft genommen als Grade vorhanden sind vom Schmelzpunkt an bis zum Grade n unter Null.

Bei ihrem gegenwärtigen Zustand liefert die Wissenschaft nicht die erforderlichen Data, um zu entscheiden, ob die Formel richtig sey oder nicht. Die latente Schmelzwärme ist bisher wenig studirt; sehr genau kennt man sie nur für das Eis durch die Versuche der HH. de la Provostaye und Desains [1]), so wie die des Hrn. Regnault [2]), allein die übrigen zwei oder drei Bestimmungen, die man in den meisten physikalischen Lehrbüchern findet, sind ganz unrichtig. Als Annäherungen hat Hr. Gay-Lussac in seinen Vorlesungen weit genauere Zahlen gegeben, die aber nicht in die Handbücher übergegangen sind, so z. B. wenn die latente Wärme des Wassers zur Einheit genommen wird, für die des Zinns 0,205, des Wismuths 0,22, des Bleis 0,08 und des Schwefels 0,1.

Durch ein Verfahren, welches Hr. Despretz für ungenau hält, hat Rudberg gefunden für Zinn 13,3 und für Blei 5,8 Wärmeeinheiten [3]).

Im J. 1840 hat Hr. Despretz in der Academie eine Abhandlung über die latente Schmelzwärme gelesen, ohne aber Zahlenwerthe anzugeben; indeſs finden sich darin schätzbare Nachweisungen über das Verfahren [4]).

Was die specifischen Wärmen betrifft, so habe ich sie aus der groſsen Arbeit des Hrn. Regnault genommen. Indeſs da sie darin für keine Substanz zugleich im starren und im flüssigen Zustand gegeben sind, so muſste ich sie für einige derselben bestimmen, wie man in dieser Abhandlung sehen wird. Ich habe die des Eises und des Phosphors gemessen, ehe ich die des Hrn. Desains [5]) kannte.

1) Annalen, Bd. 62, S. 30.
2) Annalen, Bd. 62, S. 42.
3) Annalen, Bd. 19, S. 125.
4) Annalen, Bd. 52, S. 177.
5) Annalen, Bd. 65, S. 435 und Bd. 70, S. 315.

Vom Calorimeter, seiner Anfangs- und Endtemperatur.

Ich habe die specifischen und latenten Wärmen durch die Mengungsmethode gemessen. Das angewandte Calorimeter (Taf. II, Fig. 9, *A*, *B*) ist von sehr dünnem Messingblech (*cuivre gratté*). Auf seinem Boden steht ein Dreifuſs zum Tragen der eingetauchten Körper; ein Deckel verhütet die Verdunstung, deren Veränderungen zu viel Einfluſs auf den Gang der Erkaltung haben würden. Das Fernrohr *L* verfolgt den Gang des in das Calorimeter getauchten Thermometers; das Fernrohr *l* lieſst die Temperatur der Umgebung am Thermometer *T* ab. *C* ist ein Schirm, der den vom Windfang des Uhrwerks erzeugten Luftzug abhält. Fig. 11 stellt einzeln den Zeiger *MN* vor, dessen Druckschraube *V* den Lauf des Umrührers, Fig. 10, regelt.

Aus Fig. 9 ersieht man, daſs das Calorimeter ganz nackt und isolirt ist. Seit einiger Zeit bedient man sich Calorimeter mit doppelter Hülle, welche man selbst mit Watte von Schwandaunen u. s. w. umgiebt; man verringert dadurch den Wärmeverlust, macht aber dafür die Messung weit unsicherer. Bei einem nackten Calorimeter hängt der Verlust fast ausschlieſslich von dem Unterschied zwischen der Temperatur des Calorimeters und der Umgebung ab. Wendet man aber eine Hülle an, so kann diese, je nach dem Gang der verschiedenen Versuche, sich auf irgend einer intermediären Temperatur befinden und dadurch sehr ungleiche Verlüste herbeiführen. Hat z. B. mein Calorimeter 5° und die Umgebung 0°, so beträgt der Verlust sehr nahe 22 Wärmeeinheiten pro Minute, vielleicht noch mehr; füge ich aber eine Hülle hinzu, so habe ich, selbst wenn das Calorimeter 5° besitzt und die Umgebung auf 0° bleibt, ungleiche Verlüste, je nachdem die Temperatur der Hülle 1, 2, 3 oder 4° ist. Man müſste diese intermediäre Temperatur in Rechnung ziehen, was man aber bisher nicht gekonnt hat. Hr. Regnault, mit dem ich über diese Schwierigkeit sprach, sagte mir, daſs ihm ein nacktes Calorimeter vorzüglicher schiene, sobald die Ver-

suche eine gewisse Dauer haben müſsten, was nun im Allgemeinen bei den meinigen der Fall ist.

Sey M das Wasser-Aequivalent des vollständigen Calorimeters, d. h. mit Einschluſs der darin enthaltenen Flüssigkeit, des Umrührers und Thermometers. Man hat dann:

$$M = PC + \nu,$$

wo P das Gewicht der Flüssigkeit, C ihre specifische Wärme und ν das Aequivalent des Gefäſses, Umrührers und Thermometers.

P bestimmt sich durch Wägungen, mit Rücksicht auf den Gewichtsverlust in Luft; man braucht dazu, wenn es sich um Wasser handelt, dem rohen Gewicht der Flüssigkeit nur ein Tausendstel hinzuzufügen. Wenn das Calorimeter bedeckt ist, kann man, im Allgemeinen, die Verdampfung vernachlässigen. Das von mir angewandte Thermometer hat einen Bereich von mehr als 20 Graden, jeden von etwa 15 Millimetern; aber es finden sich auf ihm auch die beiden festen Punkte vermöge einer Einrichtung, die ich in einer der Academie überreichten Note beschrieb. Es folgt daraus, daſs man noch auf Hundertel eines Grades rechnen kann, selbst wenn die Veränderung 15 bis 16 Grade beträgt; dieſs ist nicht der Fall bei den durch Vergleich graduirten Thermometern. Ist z. B. die Veränderung eben so groſs als das zu ihrer Graduirung genommene Intervall, so vermögen sie nicht, wie lang auch ihre Grade seyen, dieſs Intervall mit mehr Genauigkeit zu geben als das ihnen zum Typus dienende Thermometer von kleinen Graden.

Um die Anfangstemperatur des Calorimeters zu erhalten, folgt man dem Gang des Thermometers vor dem Versuch, indem man den Umrührer in Bewegung setzt; z. B. wird

bei	25′,60	abgelesen	207 (willkührl. Scale)
-	29 ,00	-	205
-	30 ,55	-	204
-	31 ,80	die Eintauchung gemacht.	

Die vorstehenden Beobachtungen geben 203,2 oder 203,25 für die Temperatur im Moment der Eintauchung. Die Un-

sicherheit beläuft sich nur auf 0,005 Grad, und dennoch war die Erkaltung in diesem Fall sehr rasch, denn der Ueberschuſs über die umgebende Temperatur betrug 13°,5.

Wenn die Temperatur sich so rasch verändert, muſs man beachten, daſs das Thermometer immer etwas hinter der Temperatur des Bades zurückbleibt. Durch vorläufige Versuche, wobei etwas heiſses Wasser in das Calorimeter gethan war, und der Umrührer regelmäſsig functionirte, habe ich ermittelt, daſs das Thermometer 3 oder 4 Zehntelminuten gebraucht, um die Temperatur anzunehmen. Hieraus schloſs ich, daſs die Temperatur des Bades zur Zeit t diejenige sey, welche das Thermometer zur Zeit $t + 0',3$ anzeigt. Im obigen Beispiel reducirt sich hienach die Anfangstemperatur auf 203.

Das Manöver der Eintauchung erregt eine kleine Erwärmung, die ich dadurch in Rechnung ziehe, daſs ich dieses Manöver wiederhole, während der Gang des Calorimeters verfolgt wird. Die dabei beobachtete Veränderung liefert das Maaſs dieser Berichtigung.

Ueberdieſs ist für den eingetauchten Theil der Quecksilbersäule eine Berichtigung erforderlich. Sie geschieht durch die Formel:

$$\frac{n\,\vartheta}{6300 - n};$$

n ist die Länge des nicht eingetauchten Quecksilbers, gemessen in Graden; ϑ der Unterschied zwischen der rohen Temperatur des Bades und der Temperatur des Stiels; endlich $\frac{1}{6300}$ der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers in Krystallglas. Diese Berichtigung steigt im Allgemeinen nicht über $\frac{1}{100}$ Grad.

Bei der Vermengungsmethode legt man gewöhnlich viel Werth auf die Bestimmung der Maximum- und Minimumtemperatur. Was man in Wirklichkeit wesentlich kennen muſs, ist: die Temperatur des Bades und die des eingetauchten Körpers für einen gegebenen Zeitpunkt; das Maximum hat nur Interesse, weil man durch dessen Bestimmung diese beiden Temperaturen zugleich bestimmt, da sie dann

beinahe zusammenfallen, wenigstens wenn der eingetauchte Körper die Wärme gút leitet und nur klein von Masse ist. Allein dieſs ist nur ein besonderer Fall und das Verfahren ist mangelhaft, sobald es sich um einen Körper von gewisser Masse und schlechter Leitungsfähigkeit handelt. Da dieſs im Allgemeinen der Fall mit den von mir angewandten Substanzen war, so richtete ich es so ein, daſs ich ihre Temperatur während ihres Eingetauchtseyns kannte, und unterbrach den Versuch, wenn der Unterschied zwischen dieser Temperatur und der des Bades nur einen kleinen Bruchtheil vom Grade betrug. Der Fehler bei diesem Bruchtheil ist ohne Belang. Da ich mich nicht mit dem Maximum oder Minimum zu befassen brauche und dann die Dauer des Versuches willkührlich ist, so warte ich bis das Quecksilber genau auf einem Theilstrich anlangt, um die Endtemperatur zu nehmen, die dadurch mit sehr groſser Genauigkeit bekannt ist. Man macht übrigens, wenn sie stattfindet, die beiden für die Anfangstemperatur angezeigten Berichtigungen.

Erwärmung und Erkaltung des Calorimeters.

Das Schwierigste bei der Mengungsmethode, wenn die Versuche eine gewisse Dauer haben, ist die Bestimung der Wärme, welche das Calorimeter verliert oder von auſsen gewinnt.

Das Maaſs dieser Wärme ist $\int_0^T v dt$, worin T die Dauer des Versuchs und v die Geschwindigkeit der Erwärmung oder Erkaltung, gerechnet in Wärmeeinheiten. Betrachten wir zunächst den Fall der Erkaltung; v repräsentirt die Zahl der Wärmeeinheiten, welche in einer Minute verloren gingen, wenn der Temperaturüberschuſs constant bliebe. Streng genommen hängt v nicht bloſs vom Temperaturüberschuſs ab, sondern verändert sich auch mit der Flüssigkeit und den Körpern, die im Calorimeter enthalten sind, mit dem Zustand und den Bewegungen der Luft u. s. w. Wenn aber der Temperaturüberschuſs die überwiegende Ursache

bleibt, so werden wir v bloſs in Bezug auf diese Ursache messen, da wir in jeden einzelnen Fall auf die secundären Ursachen Rücksicht nehmen werden.

Gewöhnlich nimmt man an, daſs die Erkaltung eines Calorimeters nach dem Newton'schen Gesetze geschehe, wenigstens wenn der Temperaturüberschuſs nicht 10 oder 15 Grad übersteigt. Nach diesem Gesetz würde man haben $v = Mm\vartheta$, wo M das Wasser-Aequivalent des Calorimeters, ϑ der Ueberschuſs für den betrachteten Zeitpunkt und m ein constanter Coëfficient, der sich berechnet nach der Formel:

$$m = \frac{1}{t} (\log A - \log B),$$

wo t die Zeit ist vom Moment, da der Ueberschuſs gleich A war, bis zu dem, wo er B wurde; die Logarithmen sind hyperbolische.

Allein in Wirklichkeit ist der Gang der Erkaltung nicht so einfach; m ist nicht constant, die allmälige Abnahme, die man in diesem Werth beobachtet, so wie der Ueberschuſs abnimmt, hinterläſst keinen Zweifel über diese Veränderung, welche etwa 0,2 des ursprünglichen Werths beträgt, wenn der Ueberschuſs von 15° auf 3° herabsinkt und die Temperatur der Umgebung 3° ist.

Um hiernach den Wärmeverlust zu berechnen, construire ich die Werthe von m graphisch, dabei den Ueberschuſs zu Abscissen nehmend; ich eliminire die Unregelmäſsigkeiten, indem ich diese Construction für eine gewisse Zahl von Erkaltungsversuchen vornehme; dann entwerfe ich eine Tafel, welche den Verlust in der Minute für jeden Zehntelgrad des Ueberschusses giebt, diesen Ueberschuſs berechnet nach der Formel:

$$v = Mm\vartheta,$$

in welcher ich m von Grad zu Grad variiren lasse.

Mit den bekannten Gesetzen der Erkaltung durch Strahlung und Luftcontact kann man die Variationen von m berechnen, und zeigen, daſs sie in der That von der Ordnung seyn müssen, welche der Versuch ihnen anweist. Die

Erkaltung durch bloſse Strahlung folgt für die in Rede stehenden Temperaturüberschüsse sehr nahe dem Newton'schen Gesetz. Der Wärmeverlust aus dieser Ursache kann also durch $a\vartheta$ vorgestellt werden; der wegen des Luftcontacts kann es, wenn der Druck constant ist, durch $b\vartheta^{1,233}$. Man hat also:

$$v = Mm\vartheta = a\vartheta + b\vartheta^{1,233},$$

woraus:

$$m = \frac{1}{M}(a + b\vartheta^{0,233}).$$

Mithin wächst m zwar mit ϑ, aber langsam, denn sein veränderlicher Theil ist sehr nahe proportional der vierten Wurzel aus dem Temperaturüberschuſs. Bestimmt man dann die Constanten a und b durch zwei Beobachtungen von v, so erhält man die verschiedenen Werthe von m.

Wir bemerken, daſs für kleine Intervalle der durch die Formel:

$$v = Mm\vartheta = M\frac{d\vartheta}{dt}$$

berechnete Wärmeverlust sehr wenig abweicht von dem direct gemessenen mittleren Verlust, welcher $\frac{\Delta\vartheta}{\Delta t}$ zum Ausdruck hat, wenn $\Delta\vartheta$ die Temperatursenkung während des Zeitintervalls Δt bezeichnet, eine Senkung, die genau der Abnahme des Temperaturüberschusses proportional ist, wenn die Temperatur der Umgebung constant bleibt. So kann man fast gleichgültig die Differenzen für die Differentiale nehmen, wenn $\Delta\vartheta$ nicht 1 oder 2 Zehntelgrad übersteigt. Indeſs ist es gut die in diesem Fall zu machende Berichtigung zu berechnen. Da nun:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\vartheta}{t}(\log\vartheta - \log\vartheta')$$

und man hier hat:

$$t = \Delta t \text{ und } \vartheta' = \vartheta + \Delta\vartheta,$$

so kommt:

$$v = M\frac{d\vartheta}{dt} = M\frac{\Delta\vartheta}{\Delta t}\left\{1 + \frac{\vartheta}{\Delta\vartheta}[\log\vartheta - \log(\vartheta + \Delta\vartheta)]\right\}.$$

Wenn also $\Delta\vartheta = 0°,1$ und $\vartheta = 1$, so ist die zu machen-

chende Berichtigung $=0{,}0536$, d. h. wenn der Temperaturüberſchuſs einen Grad beträgt, muſs man dem durch die Temperaturſenkung gemeſſenen Verluſt $M\frac{\varDelta\vartheta}{\varDelta t}$ fünf Procent hinzufügen, um den Verluſt $M\frac{d\vartheta}{dt}$ zu erhalten, der bei conſtant gebliebenem Temperaturüberſchuſs ſtattgefunden hätte. Für $\vartheta=2^{0}$ iſt die Berichtigung 2,5 Procent, für $\vartheta=3^{0}$ iſt ſie 1,7 und endlich für $\vartheta=4^{0}$ kommt ſie auf 1 Procent zurück. Für zwei Abtheilungen meines Thermometers, d. h. $0^{0},23$, reducirt ſich die Berichtigung, ſobald $\vartheta>6^{0}$ auf 1 Proc., und darüber hinaus bleibt ſie nahezu conſtant. Dieſe Data liefern die Mittel, ſchnell und ohne Logarithmen eine Tafel für die Erkaltung des Calorimeters zu entwerfen.

Sie geben auch das Mittel den Fehler zu berichtigen, welchen man beim Meſſen der Erkaltung begeht, wenn man, wozu man wohl genöthigt iſt, das Integral $\int v\,dt$ durch eine Summe erſetzt; zugleich überheben ſie $\varDelta t$ ſehr klein zu nehmen, d. h. jeden Augenblick das Thermometer zu beobachten. Geſetzt z. B., man müſste bei einem Erkaltungsverſuch den Wärmeverluſt berechnen, ohne das Aequivalent des Calorimeters zu kennen. Dazu brauchte man nur das Thermometer bei jeder Abtheilung oder bloſs von zwei zu zwei zu beobachten, ſobald der Ueberſchuſs gröſser als 6 Grad iſt; dieſs giebt 3 oder 4 Minuten für die Intervalle $\varDelta t$. Sobald man hierauf mit der Erkaltungstafel $\Sigma v \varDelta t$ berechnet hat, zieht man $\frac{1}{100}$ von dieſer Summe ab, wenn der Ueberſchuſs über 6 Grad geblieben iſt, und wenn er geringer iſt, macht man übereinſtimmend mit dem Vorhergeſetzten analoge Berichtigungen. Hier ſind die Berichtigungen ſubtractiv, weil zwiſchen zwei Beobachtungen der Unterſchied abnehmend iſt, während die Tafel ihn conſtant vorausſetzt.

Wenn die Erkaltung ſehr raſch iſt, wie dieſs zu Anfange der Verſuche geſchieht, wo man einen kalten Körper in das Calorimeter bringt, ſo zeichnet man die Zeit von

5 zu 5 Abtheilungen auf, oder selbst nur von 10 zu 10; man nimmt die mittleren Ueberschüsse und multiplicirt die verflossenen Zeiten mit den diesen mittleren Ueberschüssen entsprechenden Verlüsten. Dieſs gründet sich darauf, daſs die Curve der Temperaturüberschüsse zwischen zwei benachbarten Coordinaten, d. h. für kleine Werthe von Δt, beinahe eine gerade Linie ist.

Kurz man sieht, wie man mit der Erkaltungstabelle den Verlust des Calorimeters im Allgemeinen berechnen könne; allein bei jeder besonderen Vorrichtung, wenn man mit der Höhe der Flüssigkeit, der Natur derselben, dem Volume der eingetauchten Körper u. s. w. Abänderungen vornimmt, ist es nöthig, eine specielle Tafel zu entwerfen, oder wenigstens, nachdem das Temperaturgleichgewicht hergestellt ist, die Versuche zu verlängern, damit man die Verlüste direct messe und sehe, welche Berichtigung man in dem besonderen Fall, in dem man sich befindet, an der Tafel anbringen müsse.

Ich habe nur den Fall der Erkaltung betrachtet; der der Erwärmung wird auf analoge Weise behandelt. Im Allgemeinen kann man, unter Vorbehalt einer Berichtigung, auf den Fall der Erwärmung eine Tafel anwenden, die für die Erkaltung construirt worden war.

Specifische Wärme des Eises.

Ich habe die specifische Wärme des Eises auf dreierlei Weise gemessen: 1) durch die Erkaltung, welche Eis von etwa —20° C. in einer Flüssigkeit bewirkt, in der es sich erwärmt, ohne zu schmelzen; — 2) durch das Gewicht des Eises, welches es in Wasser von 0° hervorbringt; — 3) Durch die Erkaltung, welche es in einer Wassermasse veranlaſst, die es nach der Erwärmung desselben zu schmelzen im Stande ist.

Erstes Verfahren. Bloſse Erwärmung.

Dieſs Verfahren, welches das directeste ist, erfordert besondere Umstände. Die Temperatur der Umgebung darf wenig über 0° seyn, damit das Calorimeter, welches sich unterhalb dieser Temperatur befindet, wenig Wärme bei dem Versuch empfange. Vor allem muſs die Luft trocken seyn, damit das Calorimeter, wenn es sich einige Grade erkaltet hat, nicht mit Thau beschlage.

Seyen M das Aequivalent des vollständigen Calorimeters; — T und T' seine Temperaturen zu Anfang und Ende; — m das Gewicht des Eises; — c dessen specifisches Gewicht; — t und t' dessen Temperaturen zu Anfang und Ende; — μ das Aequivalent des Gefäſses, welches das Eis enthält; und a die während des Versuchs empfangene Wärme.

Die von dem Eise und dem dasselbe einschlieſsende Gefäſs empfangene Wärme ist gleich der dem Calorimeter fehlenden, plus der von auſsen hinzugekommenen. Man hat also:

$$(mc+\mu)(t'-t)=M(T-T')+a,$$

woraus:

$$c=\frac{M(T-T')+a}{m(t'-t)}-\frac{\mu}{m}.$$

Wie T, T', a und $M=PC+\nu$ bestimmt werden, habe ich bei Beschreibung des Calorimeters gesagt.

Um vom Eise ein wohl bekanntes Gewicht zu haben, lasse ich destillirtes Wasser gefrieren in einer cylindrischen Flasche von dünnem Messingblech Fig. 12, Taf. II, die mehr als 130 Grm. Eis faſst, obwohl ihr Aequivalent kaum 2 Grm. Wasser beträgt. In der Axe des Eiscylinders befindet sich ein Thermometer mit langem Behälter, dessen Aequivalent, für den eingetauchten Theil, mit in μ begriffen ist. Ich lieſs Wasser mit der gehörigen Vorsicht gefrieren, und versicherte mich, daſs der Nullpunkt des Thermometers sich nicht durch die Zusammendrückung geändert habe.

Die Flasche ist in einem Besteck von dünnem Messingblech enthalten, und dieses verschlossen durch einen Pfropf, welches das Thermometer durchläſst, Fig. 13.

Dieſs Besteck, getragen von drei sehr dünnen Füſsen, steht in einem Erkaltungsapparat, Fig. 14, Taf. II, gebildet von drei einander einschlieſsenden Weiſsblechgefäſsen. Das innere Gefäſs enthält das Kältegemisch, in welches das Besteck mit der Flasche versenkt wird; das mittlere Gefäſs bildet eine Hülle von isolirender Luft; und das äuſsere Gefäſs enthält Eis, wenn die Temperatur der Umgebung eine höhere ist. Das Ganze ist verschlossen durch einen verdoppelten Deckel, welcher in das innere Gefäſs eingreift und gleichfalls mit dem Kältegemisch gefällt ist. Dieser Deckel hat drei Tubulaturen, eine für das Thermometer des Kältegemisches, eine für das Thermometer des Eises und eine für den Umrührer.

Als Kältegemisch wende ich meistens das von Kochsalz und gestoſsenem Eise an. Wendet man in dem obigen Apparat ein *recht trocknes* Gemisch von 2 Pfund Eis und Salz an, so hat man drei Stunden hindurch eine feste Temperatur von $-21^\circ{,}3$ C., selbst wenn die umgebende Temperatur einige Grade über Null ist. Die Temperatur von $-21^\circ{,}3$ C. ist die niedrigste, die man mit diesem Gemisch erlangen kann, denn ich habe mich versichert, daſs es der Schmelz- und Gefrierpunkt des mit Kochsalz gesättigten Wassers ist.

Nach etwa zwei Stunden herrscht zwichen den Angaben τ und τ' der Thermometer des Eises und des Gemenges nur ein Unterschied von 0,2 bis 0,3 Grad. Dann nehme ich

$$t = \tau - 0{,}6\,(\tau - \tau')$$

als Mitteltemperatur des Eises. Dieſs stützt sich darauf, daſs, wenn die Temperaturveränderung beinahe dem Abstand von der Axe proportional ist, die Mitteltemperatur des Cylinders diejenige seyn muſs, welche, von der Axe aus, bei 0,7 des Radius stattfindet oder bloſs bei 0,6 wegen der aus der Flasche und dem Besteck gebildeten Doppelhülle.

Sobald man durch vorläufige Versuche den vergleichenden Gang der Thermometer in dem Eise und dem Gemische kennt, kann man das in dem Eise fortlassen, was den Werth von μ vereinfacht.

Die Endtemperatur t' des Eises in dem Calorimeter be-

stimmt sich durch denselben Proceſs, jedoch mit dem Coefficient 0,7, weil hier kein Besteck vorhanden ist. Uebrigens steigt hier der Unterschied zwischen dem Thermometer des Eises und dem des Bades nicht auf 0,1 Grad.

Die von der Fläche während des Eintauchens, das höchstens drei Secunden dauert, erlangte Wärme, kann auf 6 Einheiten geschätzt werden. Denn da die Oberfläche der Flasche 0,26 von der des Calorimeters ist, so wird die Flasche etwa 0,013 von dem aufnehmen, was der Calorimeter in einer Minute aufnimmt. Dieſs macht 1,4 Wärme-Einheiten, da der Temperaturunterschied hier 20° ist. Durch Versuche habe ich gefunden, daſs die Flasche etwa 1 Milligramm Wasserdampf in der Secunde condensirte; dieſs macht 1,6 oder im Ganzen 3 Wärmeeinheiten. Allein wegen der Bewegung verdopple ich diese Zahl. Vermöge des Gewichts des Eises beträgt die aus diesen 6 Wärmeeinheiten entstehende Temperaturerhöhung höchstens 0,1 Grad, und dieſs vergröſsert den Werth von *c* um ein halbes Hundertel; wir werden indeſs diese Berichtigung nur an dem Mittel anbringen.

Hier nun die Tafel von fünf Versuchen, angestellt die beiden ersten mit *Terpenthinöl*, die drei anderen mit hinreichend *gesalzenem Wasser*, damit es bei der Endtemperatur nicht gefriere. Weiterhin wird man sehen, wie die specifische Wärme beider Flüssigkeiten bestimmt wurde.

Specifische Wärme des Eises durch Erwärmung im Terpenthinöl und Salzwasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.
P	$914^{grm},5$	924,3	1112,6	1114,2	1120,9
C	$0^{w},416$ [1]	0,416	0,950	0,950	0,950
v.	$16^{grm.},7$	16,7	16,7	16,7	16,7
T.	$2^{\circ},623$	2,377	0,175	− 0,081	0,728
T'	$-0^{\circ},721$	− 0,967	− 1,213	− 1,377	− 0,623
a	$98^{w},5$	86,6	55	6	6
m	$133^{grm.},5$	133,5	133,6	133,6	133,5
t	$-20^{\circ},8$	−21,2	−21,1	−21,2	−21,25
t'	$-0^{\circ},8$	− 1,1	− 1,3	− 1,4	− 0,65
μ	$4^{grm.},6$	4,6	4,6	4,6	4,6
c	$0^{w},499$	0,495	0,508	0,495	0,499
Dauer	9′,8	10,4	12,5	22,8	22,7
Umgeb. Temp.	$1^{\circ},8$	1,1	− 2,2	− 1,2	− 0,4

1) Das ^{w} bedeutet Wärmeeinheiten (*calories*).

Im Mittel geben diese Versuche 0,4992 für die specifische Wärme des Eises zwischen $-1°$ und $-21°$ C. Ein halbes Hundertel ist diesem Werthe hinzuzufügen, um die Wärme in Rechnung zu ziehen, die während der Operation des Eintauchens aufgenommen ward. Dieſs giebt:

$$c = 0{,}5017.$$

Das Salzwasser enthielt $67^{\text{grm.}}{,}5$ Kochsalz auf 1000 Grm. Wasser. Seinen Gefrierpunkt fand ich bei $-3°{,}7$ C.; durch Ueberschmelzung sank er weit tiefer, aber er stieg wieder auf diesen Punkt als man durch Bewegung des Thermometers das Gefrieren veranlaſste. Die specifische Wärme desselben zwischen $+2°$ und $-2°$ C. wurde gemessen, indem man eine mit reinem Wasser gefüllte Flasche von Messingblech bei einer bekannten Temperatur in das Calorimeter brachte.

Die vom Salzwasser und Calorimeter aufgenommene Wärme ist gleich der von dem Wasser und der Flasche abgegebenen Wärme plus der von auſsen gekommenen Wärme. Man hat also:

$$(PC + \nu)(T' - T) = (m + \mu)(t - t') + a,$$

woraus:

$$C = \frac{(m + \mu)(t - t') + a}{P(T' - T)} - \frac{\nu}{P}.$$

Die specifische Wärme des Terpenthinöls wurde durch denselben Proceſs bestimmt. Folgendes sind die mit beiden Flüssigkeiten angestellten Versuche.

Specifische Wärme in der Nähe von Null.

Rectif. Terpenthinöl. I.	II	Data des Versuchs.	Wasser 100 : Kochsalz 6,75. I.	II.
145,4	145,3	m	146,05	147
4	4	μ	4	4
21,17	21,2	t	20,8	21,7
5,49	4,5	t'	0,4	2,6
− 223,3	− 172,5	a	− 101	− 137
928,6	937,2	P	1093,9	1120,5
0,063	− 1,312	T	0,381	2,380
5,345	4,361	T'	− 2,422	− 0,172
16,7	16,7	ν	16,7	16,7
0,4143	0,4178	C	0,9498	0,9458
40′	42′	Dauer	21′	16′,9
3,6	3,1	Umgeb. Temp.	− 1,7	− 0,15

Hiernach nehme ich $C=0{,}416$ als specifische Wärme des *Terpenthinöls* bei etwa $+2^{\circ}$.

Was das *Salzwasser* betrifft, so giebt das Mittel aus den beiden Versuchen $C=0{,}9478$. Nun ist die mittlere specifische Wärme des Kochsalzes und Wassers nach Regnault's Bestimmungen des Kochsalzes:

$$\frac{mc+m'c'}{m+m'}=\frac{100+6{,}75\times 0{,}214}{106{,}75}=0{,}950,$$

also ziemlich identisch mit dem Ergebnifs der obigen Versuche. Hienach nehme ich $C=0{,}950$ an.

Zweites Verfahren. — Erwärmung durch Gefrieren des Wassers.

Dieses zuerst von Clément und Désormes angewandte Verfahren besteht darin, dafs man das zuvor erkaltete Eis in Wasser von Nullgrad taucht und die specifische Wärme aus dem Gewicht des gebildeten Eises herleitet.

Es seyen: M das Gewicht des angewandten Eises; $-t$, T seine Temperatur zu Anfang und Ende; $-c$ seine specifische Wärme; $-\mu$ das Aequivalent des dasselbe enthaltenden Gefäfses; $-m$ das Gewicht des gebildeten Eises.

Die von dem Eise und dem dasselbe enthaltenden Gefäfs aufgenommene Wärme ist gleich der latenten Wärme des gebildeten Eises. Man hat also:

$$(Mc+\mu)(T-t)=79{,}25\,m,$$

woraus:

$$c=\frac{79{,}25\,m}{M(T-t)}-\frac{\mu}{M}.$$

Ich operirte wie zuvor mit einem Eiscylinder in einer sehr dünnen Messinghülle; M, T, t und μ wurde wie erwähnt bestimmt. Was m betrifft, so wurde es hergeleitet aus der Gewichtsvermehrung der entweder abgetropften oder abgewischten Flasche. Das Wasser von 0° befand sich in dem mittleren Gefäfs des Erkaltungsapparats, dessen inneres Gefäfs man fortgenommen hatte. Die äufsere Hülle und der Deckel enthielten zerstofsenes Eis, so dafs ein vollständiger Umschlufs von 0° vorhanden war, bis auf

die engen, die Thermometer durchlassenden Tubulaturen und einen Draht, an welchem die Flasche mitten in der Wassermasse hing.

Nach verschiedenen Proben zur Abänderung dieses Verfahrens erkannte ich, daſs es sehr mangelhaft ist, was die folgenden Versuche wohl erweisen werden.

No. des Versuchs.	*M.*	*m.*	*t.*	*T.*	*μ.*	*c.*	Dauer.
1	80	18,2	−26,4	−0,2	7	0,6	12′
2	129	35	−34	−0,2	4,5	0,6	26′
3	135	29	−25	−0,2	3,5	0,668	38′
4	137,4	56,9	−32,4	−0,2	4	0,984	4^h
5	141,3	66,7	−20,2	−0,2	2,1	1,842	26^h

Man sieht, der Werth von *c* ist desto beträchtlicher, je länger man die Eintauchung fortgesetzt hat; man ist also zu der Annahme genöthigt, *daſs unbegränzt Eis gebildet werde.* Es scheint, die durch diese Bildung entwickelte Wärme gehe mittelst des Wassers zu dem Eise über, welches die Hülle ausmacht. Ich habe mich übrigens versichert, daſs die Gewichtsvermehrung nicht von einer bloſsen Tränkung des die Flasche bekleidenden Eises herrührt. Dieses Eis erfordert beinahe 79 Wärmeeinheiten zum Schmelzen.

Hr. Regnault, mit dem ich über diese unbegränzte Eisbildung sprach, sagte mir, man müſste dieses Phänomen dem an die Seite stellen, welches in einer gesättigten Salzlösung vorgeht, wo man die groſsen Krystalle sich auf Kosten der kleineren vergröſsern sieht.

Clément und Désormes setzten die Eintauchung zwei Stunden lang fort. Ihre Versuche gaben $c = 0{,}78$, ein viel zu groſses Resultat.

Drittes Verfahren. — Erwärmung und Schmelzung.

Bei diesem Verfahren wird das zuvor erkaltete Eis mit einer Wassermasse in Beziehung gesetzt, die es nicht allein zu erwärmen, sondern auch zu schmelzen vermag.

Behalten wir die beim ersten Verfahren gebrauchten

Bezeichnungen bei, und bezeichnen mit $l = 79{,}25$ die zum Schmelzen des Eises erforderliche Wärme, so haben wir:

$$-mct + ml + mt' + \mu(t' - t) = M(T - T') + a,$$

woraus:

$$c = \frac{M(T - T') + a - \mu(t' - t) - m(t + t')}{-mt}.$$

Die Versuche wurden wie beim ersten Verfahren angestellt, nur daſs das Calorimeter reines Wasser enthielt.

Specifische Wärme des Eises durch Erwärmung und Schmelzung.

	I.	II.	III.	IV.	V.
M	1000	983,3	1083,3	1083,3	966
T	20,756	21,786	20,524	18,130	15,39
T'	6,859	7,309	12,993	5,857	2,30
a	— 360	—623	— 921,6	28,4	— 36,6
m	139,54	140	70,3	140,3	137
t	— 21,08	— 19,7	— 19,8	— 19,7	— 20
t'	6,75	7,3	13	5,8	2,30
μ	2	1,9	1,8	1,9	2,7
c	0,503	0,523	0,497	0,486	0,502
Dauer	63′	78′	26′	55′	4′,5
Umgeb. Temp.	7°,3	7°,3	8°	7°,8	5°,6

Der letzte Versuch wurde mit Schnee angestellt, in einem Metallkorb, der als Umrührer diente. Die Temperatur des Schnees im Kühlapparat war durch zwei Thermometer gegeben, einem in der Mitte der Masse, und einem nahe an ihrer Oberfläche. Der Unterschied im Moment des Eintauchens betrug 0°,4; man nahm das Mittel. Bei den übrigen Versuchen wurde die Anfangstemperatur des Eises aus der Kältemischung hergeleitet, und zwar nach der beim ersten Verfahren angezeigten Regel. Was die Endtemperatur betrifft, so wurde sie durch ein Thermometer angegeben, welches man erst am Schlusse des Versuchs, als das Temperaturgleichgewicht beinahe hergestellt war, in die Flasche gesteckt hatte.

Das Mittel aus fünf Versuchen ist 0,5022, oder 0,5057, wenn man, wie gesagt, die während des Eintauchens aufgenommene Wärme in Rechnung zieht. Das erste Ver-

fahren gab 0,5017. Ich nehme $C = 0,504$ als Mittel beider Verfahrungsarten.

Die latente Schmelzwärme einer selben Substanz ist nicht constant.

Wir sind nun im Stande die Constante n der Formel

$$(n + t)\,\delta = l$$

zu bestimmen und wollen es thun. Die specifische Wärme des flüssigen Wassers ist $C = 1$. Für das Eis fanden wir so eben $c = 0,504$; daraus ist $\delta = C - c = 0,496$ und folglich $n = 159,8$, weil hier $t = 0$. Die Formel wird also:

$$(160 + t)\,\delta = l.$$

Ehe wir sehen, ob diese Formel die latente Wärme anderer Substanzen als Wasser gebe, wollen wir zeigen, daſs die latente Wärme des Wassers variabel ist, und diese variable Wärme durch die obige Formel gegeben wird.

Aus den Versuchen der HH. de la Provostaye und Desains und aus den bekannten Principien der latenten Wärme folgt, daſs 1 Kilogramm Wasser bei Nullgrad 79,25 Wärmeeinheiten entbindet, wenn es erstarrt. Ich sage nun, wenn die Erstarrung bei einer niedrigeren Temperatur geschieht, so ist die entwickelte Wärme geringer. Betrachten wir nämlich 1 Kilogrm. Eis bei $-10°$ C.; um es auf $0°$ zu erheben, müssen wir ihm 5 Wärmeeinheiten geben, weil die specifische Wärme des Eises beinahe 0,5 ist. Um es hierauf zu schmelzen, bedarf man 79,2 Wärmeeinheiten, im Ganzen 84,2. Führen wir nun diese Wassermasse auf ihren ursprünglichen Eiszustand von $-10°$ zurück; dazu hat man ihm, welchen Gang man auch einschlage, 84,2 Wärmeeinheiten zu nehmen. Erkalten wir nun dieses Wasser mit der nöthigen Vorsicht, so sinkt es auf $-10°$, ohne zu erstarren, und während dieser Temperatursenkung verliert es 10 Wärmeeinheiten. Mithin kann es durch den Act der Erstarrung nicht mehr als 74,2 verlieren, und dieſs ist die latente Wärme des flüssigen Wassers bei $-10°$ C., sehr verschieden von 79,2, der latenten Wärme bei $0°$.

Im Allgemeinen: ist δ der Unterschied der specifischen Wärmen des Wassers und des Eises, so wird die latente Wärme des flüssigen Wassers bei $-t^0$ gegeben durch die Formel:

$$79{,}25 - t\delta = l,$$

welche, wie man sieht, in die allgemeine Formel eintritt, wenn man schreibt:

$$\left(\frac{79{,}25}{\delta} + t\right)\delta = l.$$

Denn t nimmt das Zeichen an, welches die Frage verlangt.

Man erblickt hier einen physischen Sinn der Constante; allein für den Augenblick sagen wir nur, daſs die Formel die latente Wärme des Wassers variabel giebt für die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Gestarrung geschehen kann.

Bei allem diesem nahm ich implicite an, daſs das Wasser, so lange es flüssig bleibt, auch dieselbe specifische Wärme behalte, oder wenigstens nicht die des Eises annehme. Eine solche Aenderung der specifischen Wärme, ohne Aenderung des Aggregatzustandes, wäre auch gegen alle Analogien. Indeſs da mich Hr. Pouillet aufgefordert, hierüber keinen Zweifel übrig zu lassen, so habe ich die folgenden Versuche angestellt.

Ich füllte ein langhälsiges Glaskölbchen, das 30 oder 40 Grm. fassen konnte, mit destillirtem Wasser, befestigte in der Mitte desselben ein Thermometer, und nachdem ich durch Kochen die Luft ausgetrieben, fügte ich eine Schicht Leinöl hinzu, brachte das Ganze in den Kühlapparat, und zwar in dessen inneres Gefäſs, welches leer war, während das Kältegemisch sich in dem mittleren Gefäſs befand. Auf diese Weise befand sich das Wasser schwebend in einem Raume, dessen Temperatur unter Null war, und in dem es langsam erkaltete. Man kann das Erkalten noch mehr verlangsamen, wenn man dem Kölbchen eine Umhüllung giebt oder auch den Deckel fortläſst. Wenn das Thermometer nicht mehr als einige Grade über Null angiebt, folge ich dem Gang der Erkaltung mit einem Fernrohr und einem

Chronograph. Hier den Gang zweier Versuche. Die angegebenen Zeiten sind die, welche das Thermometer zum Durchsinken einer Abtheilung gebrauchte. Der Nullpunkt dieses Thermometers liege auf 204,5. Eine Abtheilung ist $=0°,407$.

Thermometer No. 23.	I.	II.	Thermometer No. 23.	I.	II.
210	28″	70″	200	42	92
209	33	70	199	42	91
208	33	71	198	42	92
207	35	74	197	47	100
206	36	76	196	45	96
205	35	74	195	54	101
204	38	77	194	54	103
203	39	81	193	54	109
202	39	82	192	54	109
201	41	83			

In diesen beiden Versuchen sieht man durchaus nichts besonderes beim Durchgang durch den Nullpunkt; offenbar müſste aber, wenn dort die specifische Wärme des Wassers der des Eises gleich würde, eine Beschleunigung in der Erkaltung eintreten, und dieſs geschieht nicht.

In dem Versuch I fand die Gefrierung zwischen 195 und 194, d. h. bei $-4°$, statt; im Versuch II, wo zur Verlangsamung der Erkaltung eine Hülle vorhanden war, sank das Thermometer, von 191,5 an, plötzlich um 0°,3, und darauf stieg es in einem Augenblick auf 204,5. Der niedrigste Punkt war also $-5°,4$ C., durch eine langsamere Erkaltung kam ich schon auf $-7°,2$ C. Hr. Despretz hat gezeigt, daſs man zu einem noch tieferen Punkt gelangen kann; hier war das Wasser schlecht von Luft befreit.

Das Wichtigste ist: daſs der Erkaltungsgang beim Durchgang durch den Nullpunkt keine Aenderung erleidet, und daraus ist man berechtigt zu schlieſsen, wenigstens wenn man nicht in unwahrscheinliche Voraussetzungen fallen will, daſs auch die specifische Wärme ungeändert bleibt.

Dieser Schluſs wird bestätigt durch die vorhin gemachte Messung der specifischen Wärme des Salzwassers; wir fanden sie zwischen 0° und $-2°$ gleich 0,950, und zwischen

0° und +2° gleich 0,946, d. h. unter und über Null beinahe gleich. Da nun diese specifische Wärme genau die des Wassers und des Salzes einzeln genommen ist, so sieht man, daſs das Wasser, wenn es unter Null im flüssigen Zustande bleibt, auch seine specifische Wärme behält.

Ohne für jetzt zu untersuchen, bis wie weit die Constanz der specifischen Wärme sich erstrecke, können wir behaupten, daſs die latente Schmelzwärme, deren Unveränderlichkeit man bisher nicht in Zweifel gezogen hat, für einen und denselben Körper veränderlich ist, je nach der Temperatur, bei welcher die Aenderung des Aggregatzustands vor sich geht. Bezeichnet man diese veränderliche Gröſse mit l, den Unterschied der specifischen Wärmen im starren und flüssigen Zustande mit δ, und die Temperatur, bis zu welcher der Körper bei der anfangenden Erstarrung herabgesunken ist, mit t, so hat man, wenigstens für das Wasser:

$$(160+t)\delta = l.$$

(Schluſs im nächsten Heft.)

VII. *Ueber das specifische Gewicht der Thonerde, Beryllerde, Magnesia und des Eisenoxyds; von Heinrich Rose.*

Die auffallenden Resultate, welche ich bei den früheren Bestimmungen über die Dichtigkeit der Titansäure, so wie bei den späteren über die der Niob-, Pelop-, und Tantalsäure erhalten hatte, wenn ich diese metallischen Säuren verschiedenen Temperaturen aussetzte, bei denen sie aber ihren Aggregatzustand nicht veränderten, veranlaſsten mich, noch andere Oxyde ähnlichen Versuchen zu unterwerfen. Ich wünschte diese Untersuchungen noch zu vervielfältigen, aber anderweitige Beschäftigungen erlauben es mir nicht, in der nächsten Zeit sie wieder aufnehmen.

Thonerde.

Wenige Oxyde bieten so viele Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Dichtigkeit dar, wie die künstlich bereitete Thonerde. Die Schwierigkeiten beruhen vorzüglich darauf, daſs Quantitäten von einigen Grammen sehr schwer zu wägen sind. Wenn eine selbst ziemlich stark geglühte künstlich bereitete Thonerde nach dem völligen Erkalten mit Wasser übergossen wird, so erwärmt sie sich bedeutend. Sie scheint ein Hydrat zu bilden, und wenn man sie daher unter Wasser wägt, so wird durch Vergleichung des Gewichts unter Wasser mit dem Gewicht der Thonerde in der Luft wahrscheinlich nicht das richtige Gewicht der Menge des verdrängten Wassers erhalten. Die meisten Bestimmungen des spec. Gewichts der Thonerde können daher nicht unbedingt richtig seyn.

Die künstlich bereitete Thonerde muſs lange und anhaltend über der Spirituslampe geglüht werden, wenn man ein nur einigermaſsen constantes Gewicht erhalten will. 4,156 Grm. einer solchen Thonerde von sehr reiner Beschaffenheit zeigten ein spec. Gewicht von 3,87 bis 3,899. Die Erwärmung dieser Thonerde mit Wasser war sehr bedeutend. Eine krystallinische Form konnte unter dem Mikroskope bei der Thonerde nicht bemerkt werden.

Dieselbe Thonerde wurde einem sechsstündigen Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Windofen unterworfen. Sie hatte dadurch einige Milligramme am Gewicht abgenommen, doch konnte dieſs mit groſser Gewiſsheit nicht behauptet werden, da auch diese Thonerde, wie die, bloſs über der Spirituslampe geglühte, mit gehöriger Genauigkeit nicht gewogen werden konnte.

3,908 Grm. zeigten ein spec. Gewicht, das zwischen 3,750 bis 3,725 schwankte.

Die Thonerde also, welche dem Kohlenfeuer ausgesetzt worden war, hatte eine geringere Dichtigkeit, als die nur über der Spirituslampe geglühte. Aber alle diese Bestimmungen sind schwankend, nicht nur weil das absolute Ge-

Digitized by Google

wicht der Thonerde nicht mit groſser Genauigkeit bestimmt werden konnte, sondern auch weil selbst die durch Kohlenfeuer geglühte Erde sich noch stark erwärmte, als sie mit Wasser angerührt wurde.

Die Thonerde wurde darauf dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Sie nahm dadurch bedeutend an Volumen ab, war aber nicht zusammengesintert. Unter dem Mikroskop konnte in ihr bei oft wiederholten Untersuchungen eine krystallinische Structur nicht wahrgenommen werden, wenigstens nicht deutlich.

Auch Hr. Ehrenberg, der auf meine Bitte diese Thonerde einer mikroskopischen Untersuchung unterwarf, konnte keine Krystalle in ihr erkennen. Als er sie indessen im polarisirten Lichte mit dem Mikroskope untersuchte, zeigte sie Farben, die allerdings auf eine krystallinische Structur schlieſsen lassen.

Als diese Thonerde mit Wasser angerührt wurde, so wurde dadurch keine Wärme entwickelt; auch konnte das absolute Gewicht mit groſser Genauigkeit genommen werden, so daſs also die genaue Bestimmung des spec. Gewichts keine Schwierigkeiten hatte.

3,797 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 3,999.

Es ist Ebelmann und Gaudin geglückt, die Thonerde zu schmelzen und zu krystallisiren. Die Krystalle haben die Form des Corunds; das spec. Gewicht derselben ist aber nicht bestimmt worden.

Das spec. Gewicht der künstlich bereiteten und in der Natur vorkommenden reinen Thonerde wird verschieden angegeben. Nur nach Mohs und Breithaupt ist die Dichtigkeit des Corunds ähnlich der, wie ich sie bei der im Porcellanofen geglühten Thonerde gefunden habe, nämlich 3,944 und 4,009. Nach Royer und Dumas ist das spec. Gewicht der Thonerde nach heftigem Glühen bei 4° im luftleeren Raume 4,152. Nach Brisson und Muschenbroeck aber ist das spec. Gewicht des Rubins und Sapphirs bedeutend leichter, nämlich 3,531 und 3,562 [1]).

1) Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. 2, S. 292.

Graf Schaffgotsch hat über das spec. Gewicht der in der Natur vorkommenden Thonerde eine Reihe von sehr genauen Untersuchungen angestellt, welche er mir mitgetheilt hat.

1) Ein Corundkrystall aus China von 26,311 Grm., von röthlichgrauer Farbe, zeigte das spec. Gewicht von 3,899 bei 15°,5 R.

2) Ein anderer Corundkrystall, eben daher, von 47,7135 Grm. graulichweiſs, zeigte das spec. Gewicht von 3,929.

Beide Krystalle waren sichtlich durch Glimmer verunreinigt, konnten auch Höhlungen enthalten, woher wohl die niedrige Dichtigkeit herzuleiten ist.

3) Ein anderer Corundkrystall aus China von 12,103 Grm., von bräunlichgrauer Farbe, zeigte das spec. Gewicht von 3,974.

4) Ein Sapphir von Ceylon, achteckig geschliffen, durchsichtig, von schöner blauer Farbe, hatte das spec. Gewicht von 3,9998.

5) Ein Sapphir von Ceylon, oval geschliffen, durchsichtig und von blaſs blauer Farbe, zeigte das spec. Gewicht von 4,0001.

6) Neun Rubine, auf verschiedene Weise geschliffen, durchsichtig von schön rother Farbe, hatten das spec. Gewicht von 3,994.

7) Der Corund vom Versuch 3) wurde im Stahlmörser zerkleinert, gesiebt und durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt. Das ungeglühte Pulver zeigte das spec. Gewicht von 4,0067 bei 14° R.

8) Dasselbe Pulver wurde über der Spirituslampe während $3\frac{1}{2}$ Stunden heftig geglüht. Es zeigte das spec. Gewicht 3,989.

9) Von demselben Pulver wurde das spec. Gewicht in einem Gläsfläschchen nach Klaproth's Methode genommen. Dasselbe zeigte sich 4,008 bei 13°,5 R.

Die Resultate der Versuche, welche Graf Schaffgotsch über die Dichtigkeit der in der Natur vorkommenden Thonerde erhalten hat, stimmen, wie man sieht, vollkommen mit

mit dem überein, das ich von der künstlich dargestellten Thonerde, welche der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, erhalten hatte. Ob die Dichtigkeit der Thonerde gröſser wird, wenn sie einem noch höheren Wärmegrade ausgesetzt wird, wie dieſs aus den Versuchen von Royer und Dumas sich zu ergeben scheint, lasse ich unentschieden, da mir das Feuer des Porcellanofens der höchste Wärmegrad zu seyn scheint, welchem man Substanzen in nicht zu kleinen Mengen in Platintiegeln aussetzen kann.

Nach Berzelius ist das Atomgewicht der Thonerde 641,8. Nimmt man das specifische Gewicht der Thonerde zu 4 an, so ist das Atomvolum der Thonerde nach dieser Dichtigkeit 160,45.

Beryllerde.

Die Beryllerde war aus der Auflösung in kohlensaurem Ammoniak durch Erhitzung als basisch kohlensaure Beryllerde gefällt worden. Diese bildet ein leichtes Pulver, das bei der mikroskopischen Besichtigung sich unkrystallinisch, wenigstens sehr zweifelhaft krystallinisch, erwies. Es löste sich unter nicht sehr bedeutender Kohlensäuregasentwicklung langsam in Chlorwasserstoffsäure zu einer klaren Flüssigkeit auf.

Nach dem Glühen über der Spirituslampe bildet die Beryllerde ein lockeres Pulver, lockerer als gebrannte Magnesia, das, unter dem Mikroskop besichtigt, sich unkrystallinisch zeigte. Mit Wasser angerührt, erzeugt sie keine Wärme, wie die Thonerde unter ähnlichen Umständen. In Chlorwasserstoffsäure ist sie sehr schwerlöslich, und in der Kälte fast gar nicht löslich.

Wegen der groſsen Lockerheit des Pulvers konnte man das spec. Gewicht deshalb nicht mit der gröſsten Sicherheit bestimmen, weil man nur kleine Mengen zur Bestimmung desselben anwenden konnte. Bei Anwendung von 0,998 Grm. zeigte sich das spec. Gewicht zwischen 3,090 und 3,083 schwankend.

Die Beryllerde von dieser Lockerheit wurde dem Feuer

des Porcellanofens ausgesetzt. Sie war dadurch in eine zusammengebackene Masse verwandelt worden, die ein äuſserst geringes Volum einnahm, sich aber leicht im Agatmörser zerdrücken lieſs. Unter dem Mikroskop besichtigt, bestand sie aus lauter schönen ausgebildeten Krystallen, welche sechsseitige Prismen bildeten, und wie es nach der Meinung meines Bruders schien reguläre, wie sie der Corund zeigt.

3,365 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 3,021 bei 9° C.

Es muſste mir in der That eine sehr auffallende Erscheinung seyn, daſs das überaus lockere Pulver der schwach geglühten Beryllerde eine gröſsere Dichtigkeit zeigte, als die im Porcellanofen geglühte, welche gegen jene ein scheinbar weit geringeres Volumen einnahm. Ich habe zwar bei der Vergleichung des spec. Gewichts von Substanzen, die verschiedenen Wärmegraden ausgesetzt worden waren, ähnliche Bemerkungen zu machen Gelegenheit gehabt, nie aber war der Contrast des scheinbaren Volums mit dem wirklichen gröſser als bei dieser schwach und stark geglühten Beryllerde. Nur die gröſsere Dichtigkeit der minder stark gebrannten Porcellanmasse gegen die der stark gebrannten, die durch Brennen stark geschwunden ist und ein geringeres Volum einnimmt, aber dennoch nach den Versuchen von Malaguti und meinem Bruder ein geringeres spec. Gewicht zeigt [1]), kann noch auffallender seyn.

Da wegen der groſsen Lockerheit der angewandten schwach geglühten Beryllerde Zweifel bei mir wegen der Richtigkeit der Dichtigkeitsbestimmung entstanden, so untersuchte ich das spec. Gewicht einer Beryllerde, die aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung vermittelst Ammoniaks gefällt worden war. Diese nahm nach dem Glühen über der Spirituslampe ein weit geringeres Volumen ein, als jene lockere Erde. Sie zeigte im Aeuſsern viel Aehnlichkeit mit der auf gleiche Weise dargestellten Thonerde, erschien auch unter dem Mikroskope, wie jene, als durchscheinende Massen, die durchaus nichts von krystallinischer Structur zeig-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 66, S. 97.

ten, erwärmte sich aber nicht, wenn sie mit Wasser angerührt wurde.

1,6455 Grm. dieser Beryllerde zeigten das spec. Gewicht von 3,096 bei 12° C.

Dieses spec. Gewicht stimmt mit dem des so lockeren Pulvers genauer überein, als ich es erwarten konnte.

Diese durch Ammoniak gefällte Beryllerde wurde dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Sie war dadurch nicht so zusammengesintert, wie die aus der kohlensauren Beryllerde dargestellte und im Porcellanofen geglühte Erde. Unter dem Mikroskope zeigte sie sich krystallinisch, wie diese, *nur* waren die Krystalle feiner.

1,853 Grm. dieser Erde zeigten das spec. Gewicht von 3,027 bei 11° C. Die im Porcellanofen geglühte Beryllerde hat daher immer dieselbe Dichtigkeit und krystallinische Structur, wenn sie auch auf verschiedene Weise dargestellt worden ist.

Nach Ekeberg [1]) ist das spec. Gewicht der Beryllerde 2,967; also etwas leichter, als ich es gefunden habe.

Da die im Porcellanofen geglühte Thonerde unter dem Mikroskope sich, wenn auch nicht so deutlich, wie die im Porcellanofen geglühte Beryllerde, krystallinisch zeigte, und *beide* derselben hohen, lange anhaltenden Temperatur ausgesetzt worden waren, so kann man annehmen, daſs beide *dadurch* einen analogen Dichtigkeitszustand erhalten haben. Es wird dieſs um so wahrscheinlicher, als die im Porcellanofen geglühte Beryllerde dieselbe Krystallform wie der Corund zu haben scheint, dessen Dichtigkeit mit der der im Porcellanofen geglühten Thonerde übereinkommt.

Nach den neueren Untersuchungen von Afdéef war es zweifelhaft geworden, welche atomistische Zusammensetzung man der Beryllerde geben soll. Man hatte früher, wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Thonerde nach Berzelius angenommen, daſs sie wie diese aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff bestände. Aber schon nachdem v. Kobell gefunden hatte, daſs die Beryllerde

1) Gmelin's Chemie, Bd. II, S. 281.

nicht, wie schwache Basen, durch kohlensaure Baryterde und Kalkerde in der Kälte gefällt wird, war man an der allgemein angenommenen Zusammensetzung etwas zweifelhaft geworden. Afdéef zeigte nun, daſs in dem einzigen darstellbaren Doppelsalze der Schwefelsäure mit Beryllerde und mit Kali, beide Basen gleich viel Sauerstoff enthielten, und in dem Doppelsalze von Fluor mit Beryllium und Kalium beide Metalle mit gleichen Mengen von Fluor verbunden wären; diese Doppelsalze sind aber von ganz anderer Zusammensetzung, als die, welche die Thonerde bildet. Er machte ferner darauf aufmerksam, daſs die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Verbindungen, die Beryllerde enthalten, namentlich die des Chrysoberylls, einfacher sey, wenn man die Beryllerde als aus gleichen Atomen Sauerstoff und Metall, und nicht wie die Thonerde zusammengesetzt annimmt.

Obgleich Berzelius diesen Gründen alle Gerechtigkeit widerfahren lieſs, so entschied er sich doch bestimmt für die atomistische Zusammensetzung der Beryllerde, wie er sie bisher angenommen hatte, und zwar besonders aus dem Grunde, weil das leichte Atomgewicht der Beryllerde, das sie erhalten müſste, wenn man sie aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt annimmt, nicht den bedeutenden spec. Gewichten ihrer Verbindungen zu entsprechen scheint.

Nimmt man das spec. Gewicht der Beryllerde, das der in der Natur vorkommenden und der im Porcellanofen geglühten Thonerde entspricht, zu 3,021 an, so ist das Atomvolum der Beryllerde, wenn man dieselbe aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff zusammengesetzt annimmt, 157; besteht sie aber aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff, so ist das Atomvolum derselben 52,3.

Ersteres Atomvolum ist aber dem oben angeführten der Thonerde 160,45 sehr nahe, während das Atomvolum 52,3 mit keinem Atomvolum der Oxyde Aehnlichkeit hat, die aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff bestehen. Es geht hieraus hervor, daſs die Ansicht von Ber-

zelius über die atomistische Zusammensetzung der Beryllerde die richtige seyn muſs.

Um aber hierüber noch gröſsere Gewiſsheit zu erhalten, muſste ich das Atomvolum der Beryllerde, das sich aus der andern Zusammensetzung derselben ergiebt, mit dem vergleichen, das aus Oxyden, die ohne Zweifel aus einem Atome Metall und einem vom Sauerstoff bestehen, gefolgert werden kann. Da ich aber das spec. Gewicht von keinem dieser Oxyde kannte, das von einer analogen Dichtigkeit mit der seyn konnte, wie sie die Thonerde und Beryllerde zeigen, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen waren, so muſsten hierüber neue Versuche angestellt werden. Ich wählte von den angeführten Oxyden die Magnesia, um ihr Atomvolum mit der der Beryllerde vergleichen zu können.

Magnesia.

Ich habe viele Versuche angestellt, um das spec. Gewicht der gewöhnlichen gebrannten Magnesia zu bestimmen. Ich habe aber hierbei so auffallende und sich einander widersprechende Resultate erhalten, daſs ich sie hier mitzutheilen mich nicht entschlieſsen mag. Ich mache nur darauf aufmerksam, daſs man bei der Bestimmung des spec. Gewichts der Magnesia einen sehr bedeutenden Fehler begehen kann, wenn man eine Magnesia anwendet, die etwas Chlormagnesium enthält. Viele kohlensaure Magnesia, die im Handel vorkommt, und die, auſser einem kleinen Chlorgehalte, sonst ganz rein ist, behält den gröſsten Theil desselben, wenn die Kohlensäure und das Wasser bei nicht zu starker Hitze verjagt werden. Wägt man nun eine solche Magnesia unter Wasser, dampft alsdann, um das absolute Gewicht der unter Wasser gewogenen Menge Magnesia zu bestimmen, das Wasser ab, und erhitzt den Rückstand bis zum Glühen, so verflüchtigt sich mit den letzten Wasserdämpfen Chlorwasserstoff, und bei jedem erneuten Glühen wird der Rückstand etwas leichter, wodurch ich endlich ein so

hohes spec. Gewicht der Magnesia erhielt, dafs ich erst dadurch auf die Fehlerquelle aufmerksam gemacht wurde.

Wird die gebraunte Magnesia der heftigsten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so erhält sie dadurch merkwürdige Eigenschaften. Bei der hohen Temperatur oxydirt sich das Platin des Tiegels, wo es in Berührung mit der Magnesia gewesen ist; diese wird dadurch etwas bräunlich gefärbt. Aber diese braunen Stelleu kann man leicht von der übrigen reinen Magnesia trenneu. Unter dem Mikroskop zeigte sich diese Magnesia aus lauter kleiueu Krystallen bestehend. In Säuren scheint sie anfänglich ganz unauflöslich zu seyn; nur nach einer laugen Behandluug mit denselben wird sie aufgelöst, zur vollständigen Auflösung gehört indessen sehr lange Zeit. 4,041 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 3,644; bei einer andern Bestimmung war dasselbe 3,650.

In diesem Zustand ist die Magnesia der ähnlich, wie sie in dem von Scacchi [1]) entdeckten interessanten Minerale vom Vesuv, das derselbe Periklas genannt hat, enthalten ist; und das seine grüne Farbe einem Gehalte vou Eisenoxydul verdankt. Scacchi giebt das spec. Gewicht des Minerals zu 3,75 an.

Nimmt man das Atomgewicht der Talkerde zu 258,14, und das spec. Gewicht derselben zu 3,644 an, so ist das Atomvolum derselben 71. Dasselbe wird um etwas geringer, wenn nach den neueren Untersuchungen von Scheerer und Svauberg das Atomgewicht der Talkerde um etwas vermindert werden sollte. In jedem Falle aber weicht die Zahl 71 sehr von 52,3 ab, dem Atomvolum der Beryllerde, wenn diese aus gleichen Atomen Metall uud Sauerstoff zusammengesetzt angenommen wird.

Von den Oxyden, welche aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff bestehen, köunen wir hinsichtlich der Dichtigkeit nur wenige mit derjenigen Talkerde vergleichen, welche durch eine sehr hohe Temperatur in den

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 28, S. 487.

krystallisirten Zustand versetzt worden ist. Genth [1]) hat ein krystallisirtes Nickeloxyd untersucht, welches er aus dem Gaarkupfer ausschied, und das sich ebenfalls durch seine Schwerlöslichkeit in Säuren auszeichnet. Es krystallisirt wie der Periklas in regulären Octaëdern. Das spec. Gewicht ist von Genth zu 5,745 angegeben worden; das Atomvolum wäre daher 81,7.

Da diese Zahl aber sehr von 71 abweicht, so lieſs ich Hrn. Genth ersuchen, die Bestimmung des spec. Gewichts des Nickeloxyds zu wiederholen. Er theilte mir vor Kurzem, als diese Abhandlung schon längst geschrieben war, mit, daſs er nach zwei neuen Versuchen das spec. Gewicht 6,604 und 6,606 gefunden hätte. Berechnet man aber das Atomvolum dieses Nickeloxyds aus dem Mittel beider Versuche, so erhält man 71, also ganz genau dieselbe Zahl wie für das Atomvolum der krystallisirten Magnesia.

Das Zinkoxyd erhält man oft als Hüttenproduct krystallisirt. Es krystallisirt aber in sechsseitigen Prismen, und ist, wie das in der Natur vorkommende Rothzinkerz, rhomboëdrisch. Es ist nicht der starken Hitze ausgesetzt gewesen, wie die beiden andern erwähnten Oxyde. Es hat sich in den Essen der Hütten aus den Dämpfen des metallischen Zinks durch Oxydation gebildet. Hr. Brooks hat in meinem Laboratorium ein sehr reines krystallisirtes Zinkoxyd von gelblicher Farbe untersucht. Es war von der Aspacher Hütte in dem Reg. Bezirk Coblenz. Es war frei von fremden Beimengungen, und hatte bei verschiedenen Bestimmungen das spec. Gewicht von 5,6067 und 5,6570. Dieſs stimmt ziemlich überein mit den Dichtigkeiten des künstlichen Zinkoxyds von Boullay und Karsten und der des Rothzinkerzes. Das Atomvolum des Zinkoxyds ist aber dann 90; da indessen das Oxyd nicht einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, so ist dieſs Atomvolum hier nicht zu berücksichtigen.

Am nächsten den oben angegebenen Atomvolumen der Magnesia und des Nickeloxyds kommt das des Kupferoxyds,

1) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 53, S. 139.

wenn es aus dem von Karsten angegebenen spec. Gewicht desselben, 6,4, berechnet wird. Es ist 77,4. Wir wissen aber nicht, welchem Hitzgrade dasselbe ausgesetzt gewesen war.

Aus der groſsen Abweichung der so übereinstimmenden Atomvolumen der Magnesia und des Nickeloxyds von dem der Beryllerde, wenn man in letzterer eine ähnliche Zusammensetzung annehmen wollte, wie in jenen Oxyden, geht unzweideutig hervor, daſs man eine solche Zusammensetzung in der Beryllerde nicht annehmen kann.

Eisenoxyd.

Ich habe schon bei einer andern Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daſs das Atomvolum der Thonerde, wenn man es aus dem spec. Gewichte des Corunds berechnet, sehr von dem Atomvolum des Eisenoxyds, wenn dasselbe aus der Dichtigkeit des Eisenglanzes hergeleitet wird, abweicht [1]). Ich habe einige Versuche über das spec. Gewicht des künstlich dargestellten Eisenoxyds angestellt.

Eisenoxyd, durch Ammoniak aus einer Chloridauflösung gefällt, wurde über der Spirituslampe geglüht. 6,554 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 5,169.

Dieses Eisenoxyd wurde einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Es war dadurch sehr zusammengesintert, von schwarzer Farbe und erschien schon unter der Lupe krystallinisch. In Pulver zerrieben, war es vollkommen roth. 5,909 Grm. hatten das spec. Gewicht 5,037.

Als dasselbe Eisenoxyd dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, war es in eine geschmolzene schwarze Masse verwandelt worden, welche zerrieben auch ein schwarzes Pulver gab. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure gab mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanid einen starken Niederschlag von Berlinerblau, und mit Ammoniak eine dunkel schwarzbraune Fällung, welche nicht die vollkommen schwarze Farbe hatte, wie ein Niederschlag von der Zusammensetzung des Magneteisens. Es hatte sich also, wie

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 62, S. 131.

vorauszusehen war, ein Theil des Eisenoxyds in Oxydul verwandelt.

Daſs das Eisenoxyd nicht ohne Zersetzung eine hohe Temperatur ertragen kann, ist wohl der Grund, daſs dasselbe nicht von einer Dichtigkeit erhalten werden kann, welche der der Thonerde und der Beryllerde entspricht, wenn diese dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden waren.

Mein Bruder hat das spec. Gewicht von mehreren Arten des krystallisirten Eisenglanzes bestimmt. Er fand dasselbe 5,191; 5,214 und 5,230. Letzteres entspricht dem Atomvolum 191. Es ergiebt sich hieraus, daſs ungeachtet der Gleichheit der Krystallform des Corunds und des Eisenglanzes, beide nicht eine analoge Dichtigkeit haben. Die Auflöslichkeit des Eisenglanzes in Chlorwasserstoffsäure und die Nichtauflöslichkeit des Corunds in derselben ist vielleicht eine Folge davon. Aber in jedem Falle ist die Gleichheit der Form und das verschiedene Atomvolum bei der Thonerde und dem Eisenoxyde im hohen Grade bemerkenswerth.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, daſs bei der Berechnung der Atomvolume analog zusammengesetzter Körper es durchaus nothwendig ist, die *analoge* Dichtigkeit derselben zu kennen. Da aber das spec. Gewicht sehr vieler Körper sich ändert, wenn sie verschiedenen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, so ist es oft sehr schwer diese analoge Dichtigkeit zu bestimmen. Man kann wohl als erwiesen annehmen, daſs wenn Körper den höchsten Temperaturen, ohne dabei zu schmelzen, ausgesetzt gewesen waren, und sie dadurch eine gleiche Krystallform erhalten haben, eine analoge Dichtigkeit bei ihnen stattfinden muſs.

VIII. *Ueber die Krystallform des Zinks; von Hrn. J. Nicklès.*

(*Annal. de chim. et de phys., Ser. III, T. XXII, p.* 37.)

Die Krystallform des reinen Zinks ist schon von Nöggerath (Poggend. *Ann. T. XXXIX, p.* 324) beschrieben, und als eine sechsseitige Säule befunden. Zink, Antimon und Arsen sind also die einzigen Metalle, deren Form nicht zum regulären System gehört. Indeſs krystallisiren die Metalle der Magnesia-Reihe in diesem System, und wenn das Zink bisher eine Ausnahme machte, so konnte man hoffen, daſs die Dimorphie dereinst dieses Metall zu der Gruppe von Metallen zurückführen werde, welcher es durch seine chemischen Eigenschaften angehört. In der That konnte ich dieses nachweisen an reinen Zinkkrystallen, die Hr. Favre nach dem Verfahren des Hrn. Jacquelain dargestellt hat [1]), und ich der Güte des Hrn. Silbermann verdanke.

Die Krystalle sind sehr deutliche Pentagonaldodecaëder, die in Allem an die Form des Schwefelkieses und des Glanzkobalts erinnern.

Dieſs Beispiel von Dimorphie steht unter den Metallen nicht einzeln da. Hr. Miller, der die Krystallform des Zinns untersucht hat, hat gezeigt, daſs es in dem viergliedrigen System krystallisirt [2]). Hr. Frankenheim hat dasselbe Metall in Würfeln krystallisirt gefunden, und neuerlich hat Hr. G. Rose (Poggend. *Ann., T. LV, p.* 329) angegeben, daſs Palladium und Iridium isodimorph sind, beide im rhombischen und im cubischen System krystallisiren.

Hienach wäre es nicht auffallend, einstens das Antimon und Arsen demselben Gesetze unterworfen und in das reguläre System eintreten zu sehen, das wirklich allen Metallen anzugehören scheint.

1) Durch Destillation in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (*Compt. rend., T. XIV, p.* 639 und *Ann. de chim., Ser. III, T. VII, p.* 203. (*P.*)

2) Diese Annalen, Bd. 58, S. 660. (*P.*)

IX. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Meteoreisens von Seeläsgen; von C. Rammelsberg.*

Die bald nach der Braunauer bekannt gewordene Meteoreisenmasse von Seeläsgen bei Schwiebus, deren Fall freilich nicht constatirt ist, hat wegen ihrer groſsen Aehnlichkeit mit jener sehr bald die Aufmerksamkeit erregt. Sie ist nach ihren physischen Charakteren bereits von den HH. Prof. Glocker und Dr. Schneider ausführlich beschrieben [1]), und treten dabei die ausgezeichnete rechtwinklige Spaltbarkeit, so wie die massigen Aggregate von Schwefeleisen besonders hervor.

Auch eine chemische Untersuchung dieses Meteoreisens hat Hr. Prof. Duflos bekannt gemacht [2]). Allein dieselbe bezieht sich eigentlich nur auf die Hauptmasse, das Nickeleisen, und läſst die Frage über die Natur der beigemengten Körper, des *Schwefeleisens* und des *beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure bleibenden Rückstandes* unentschieden. Meine analytischen Versuche sind aber gerade nach dieser Richtung hin durchgeführt worden, was indessen nur dadurch möglich war, daſs Hr. Dr. Schneider mit zuvorkommender Liberalität mir mehr als **100** Grammen der Masse zur Verfügung stellte.

Das spec. Gewicht des Meteoreisens fand ich = 7,7345 (7,63 — 7,71 nach Duflos) [3]).

In Chlorwasserstoffsäure löst es sich verhältniſsmäſsig leicht auf; das Wasserstoffgas hat ganz den Geruch desjenigen, welches mittelst Roheisen, Stabeisen oder Stahl erhalten wird, und setzt dieselbe flüchtige Kohlenwasser-

1) S. diese Annalen, Bd. 73, S. 329, 332; Bd. 74, S 57.

2) A. a. O. Bd. 74, S. 61.

3) Das des Braunauer Eisens wird zu 7,714 (Beinert) und 7,782 (John) angegeben.

stoffverbindung in ölartigen Tropfen ab. Nach dem Auflösen des Eisens bleibt ein Rückstand, in welchem man drei verschiedene Substanzen unterscheiden kann: 1) eine leichte pulverige Kohle; 2) Graphitblättchen; 3) ein schweres metallisches, fast silberweiſses Pulver, in welchem man mit der Lupe viele nadelförmige Krystalle entdeckt.

Indem ich 71,105 Grm. in dem Apparate, den Berzelius für die Analyse der Eisenarten angegeben hat, in Chlorwasserstoffsäure auflöste, und welcher mit drei Kaliapparaten, mit ammoniakalischer Silberauflösung gefüllt, versehen war, konnte ich weder Phosphor- noch Arsenikwasserstoff, wohl aber eine höchst geringe Menge Schwefelwasserstoff bemerken, entsprechend 0,002 Proc. Schwefel im Meteoreisen, und wahrscheinlich von fein eingesprengtem Schwefeleisen herrührend.

Die Analyse, wobei das Eisen (welches nach Duflos 1 Proc. Mangan enthält) nicht direct bestimmt wurde, gab:

Eisen (und Mangan)	92,327	
Nickel	6,228	
Kobalt	0,667	
Zinn und Kupfer	0,049	
Kiesel	0,026	
Kohle	0,520	(nach einer unten anzuführenden Bestimmung)
Unlöslicher Rückstand	0,183	
	100 [1]).	

Das körnige *Schwefeleisen*, welches zum Theil als cylindrische Kerne in der Eisenmasse steckt, und eine bräunlich speiſsgelbe Farbe zeigt, wird gewöhnlich Schwefelkies genannt, indessen mit Unrecht, da es sich, wenn auch langsam, in Chlorwasserstoffsäure auflöst.

Das spec. Gewicht dieser Substanz fand ich $=4,787$, was indessen wegen Beimengung von Eisentheilchen viel-

1) In dem Meteoreisen von Braunau fanden Duflos und Fischer: Eisen 91,882, Nickel 5,517, Kobalt 0,529, was die Gleichheit beider Massen darthut.

leicht etwas zu hoch ist, und dem des Magnetkieses nahe kommen dürfte [1]). Zur Analyse wurden 1,837 Grm. des Pulvers mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und dann mit Wasser ausgelaugt. In der gelben Flüssigkeit war Chromsäure enthalten. Das Resultat, wobei die zur Bildung von $\mathrm{Fe}\,\dddot{\mathrm{Cr}}$ nöthige Menge von $\dot{\mathrm{Fe}}$ schon berechnet ist, war:

Schwefel	28,155
Eisen	65,816
Nickel und Kobalt	1,371
Kobalt	1,371
Kupfer	0,566
Eisenoxydul	0,874
Chromoxyd	1,858
	98,640.

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daſs der Nickelgehalt, wenigstens gröſstentheils, von beigemischtem Nickeleisen herrührt. Berechnet man letzteres nach den vorhergehenden Zahlen, so erhält man:

Schwefel	28,155	=	37,16
Eisen	47,363		62,84
			100.
Kupfer	0,566		
Nickeleisen	19,824		
Chromeisen	2,732		
	98,640.		

Dieſs Schwefeleisen hat also (— es ist die zur Bildung von $\acute{\mathrm{Cu}}$ nöthige Menge Schwefel vorher in Abzug gebracht —), die Zusammensetzung des *Eisensulfurets*, und nicht des Magnetkieses, denn diese Verbindungen bestehen aus:

1) Das spec. Gew. des letzteren ist =4,62, des Speerkieses =4,85, des Schwefelkieses =5,0. Vergl. G. Rose in d. Annal., Bd. 74, S. 291.

	Eisensulfuret.	Magnetkies.
	$\overset{\prime}{Fe}$.	$\overset{\prime}{Fe}{}^5\,\overset{\prime\prime}{Fe}$.
Schwefel	36,41	39,56
Eisen	63,59	60,44
	100.	100.

Es kommt also das Eisensulfuret im isolirten Zustande wenigstens in meteorischen Massen vor, wenn auch die Ansicht, daſs der Magnetkies nicht diese einfache Verbindung, sondern eine Verbindung zweier Sulfurete sey, durch mehrfache Gründe unterstützt wird, wie noch kürzlich Hr. G. Rose gezeigt hat [1]). Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, daſs, nach meinen Versuchen, der Magnetkies von Bodenmais beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 5,24 Proc. zurücklieſs, $=4,18$ Schwefel, ein wenig Eisen und Glimmerblättchen, also keinen Schwefelkies, wie ich zu vermuthen geneigt war.

Wenn man in dem Schwefeleisen unserer Meteormasse keine Einmengung von Nickeleisen annehmen, sondern das Ganze für ein nickelhaltiges Sulfuret halten wollte, so würde dasselbe 19 At. Metall gegen 14 At. Schwefel enthalten, $9\overset{\prime}{Fe}+5\overset{\prime}{Fe}$, was durchaus nicht wahrscheinlich ist.

Bekanntlich enthält das Eisen von Braunau gleichfalls dieses Schwefeleisen, wenngleich nicht so reichlich; Fischer hat aus Mangel an Material nicht genau die quantitativen Verhältnisse der Substanz zu ermitteln vermocht, ist indessen doch auch zu dem Schluſs gelangt, daſs es $\overset{\prime}{Fe}$, gemengt mit Nickel- und Chromeisen (auch Kohleneisen, was ich jedoch nicht gefunden), sey.

Es bleibt nun noch übrig, die Natur des *Rückstandes* zu ermitteln, welcher beim Auflösen des Meteoreisens in Chlorwasserstoffsäure ungelöst bleibt. Seine Menge, obwohl er ungleich darin vertheilt scheint, ist nicht groſs, so daſs 96 Grammen aufgelöst werden muſsten, um die zu einigen Versuchen nöthige Masse zu erhalten. Er wurde

1) Diese Annalen, Bd. 74, S. 271.

dann noch mehrfach mit neuen Quantitäten der Säure digerirt, so lange noch ein Angriff stattfand. Die Substanz erschien nun als ein Gemenge von weiſser Kieselsäure (die vielleicht vom Glase herrührt), von einer sehr lockeren leichten Kohle, glänzenden Graphitblättchen und hauptsächlich metallischen Theilen, die unter dem Mikroskop theils als feine, silberweiſse, glänzende Nadeln, welche stark magnetisch waren, theils als weiſse glänzende Stückchen erschienen, die vielleicht Reste von der Hauptmasse des Eisens sind, und welche die Säure nicht aufgelöst hatte. Durch mechanische Mittel, Abschlämmen, wurden Kohle und Kieselsäure möglichst entfernt, worauf die Substanz getrocknet wurde.

Die Analyse geschah durch Auflösen in Königswasser, was langsam erfolgte, und wobei noch etwas Kieselsäure zurückblieb. Die Auflösung wurde zur Bestimmung von Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, dann abgedampft und mit kohlensaurem Natron geglüht. In dem sauer gemachten wäſsrigen Auszuge gab Schwefelwasserstoff eine geringe Menge Zinn, worauf die Phosphorsäure mittelst Chlorcalcium gefällt wurde. In dem Rückstand wurden Kupfer, Eisen, Nickel gefunden.

Zwei Analysen lieferten folgende Resultate:

	a.	*b.*
Schwefel	nicht bestimmt	0,26
Phosphor	6,13	7,93
Eisen	59,23	61,13
Nickel	26,78	28,90
Kupfer	0,78	nicht bestimmt.
Zinn	0,20	

Fischer, welcher diesen Rückstand aus dem Braunauer Eisen untersuchte, giebt an, daſs es Blättchen seyen, in denen er fand: Phosphor 11,722; Eisen 56,430; Nickel 25,015; Chrom 2,850; Kohle 1,156; Kieselsäure 0,985. Ich habe indessen darin kein Chrom gefunden, was sich leicht hätte zeigen müssen, und habe die Kieselsäure überhaupt nicht

in Rechnung gebracht, da gewiſs der kleinste Theil als Kiesel in der Substanz mit Eisen verbunden ist. Kohle enthielt die Substanz aus dem Eisen von Seeläsgen gleichfalls nicht in bestimmbarer Menge, denn die wenigen Graphitblättchen stammten von der Hauptmasse her. Berzelius hat diesen Körper, der gewiſs in allen Meteoreisen enthalten ist, schon früher untersucht, und zwar aus den Massen von Bohumilitz, Sibirien und Elbogen, und darin gefunden:

	B.	S.	E.
Phosphor	14,023	18,47	14,17
Eisen	65,987	48,67	68,11
Nickel	15,008	18,33	17,72
Kiesel	2,037	Mg 9,66	
Kohle	1,422	—	100.
	98,467	95,13.	

Unvollständige Analysen des Rückstandes der Massen von Texas und Lockport gaben Silliman und Hunt [1]). Alle diese Versuche geben aber keinen genügenden Aufſchluſs über die Natur dieser interessanten Phosphorverbindung, wahrscheinlich, weil sie immer mit mehr oder weniger Nickeleisen, Kieseleisen etc. gemengt ist. Shepard hat sie mit dem Namen *Dyslityt* bezeichnet, während er *Schreibersit* kleine gestreifte Prismen nennt, die im Meteorstein von Bishopville vorkommen, und von denen er vermuthet, daſs sie Schwefelchrom seyen, was aber ihre Reactionen eben nicht beweisen.

Kohlenstoff. Um die Gesammtmenge desselben in dem Eisen von Seeläsgen zu bestimmen, wurden 1,422 Grm. der Feile mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt; sie gaben 0,027 Kohlensäure $=$0,0074 Kohlenstoff $=$0,52 Proc.

Arsenik. Aus dem schon Mitgetheilten folgt die Abwesenheit desselben. Aber auch im Marsh'schen Apparate, in welchem das Eisen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, lieſs dieſs Metall sich nicht entdecken.

1) S. III. Suppl. zu meinem Handwörterb., S. 8.

X. *Ueber die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit dem Manganoxydul; von W. Heintz.*

Die Salze, welche die gewöhnliche Phosphorsäure mit dem Manganoxydul bildet, sind bis jetzt noch gar nicht näher untersucht worden. Nur eine Verbindung derselben, welche auſser dem Manganoxydul noch Ammoniak als Basis enthält, ist genauer bekannt. Sie ist der gewöhnlichen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia analog zusammengesetzt. Nach Otto's [1]) Analyse ist ihre Formel gleich

$$\overset{\therefore}{\mathrm{P}}\begin{matrix}\mathrm{Mn}^2\\ \dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\end{matrix}+2\dot{\mathrm{H}}.$$

Für die Zusammensetzung der Verbindung, welche unlöslich zu Boden fällt, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron versetzt wird, giebt Berzelius [2]) die Formel $\overset{\therefore}{\mathrm{P}}\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}^2$ an. Diese Formel ist jedoch auf keine Analyse gegründet, sondern nur nach Analogie der meisten andern phosphorsauren Salze angenommen worden. Aus dem Verfolge dieser Arbeit wird die Unrichtigkeit derselben deutlich hervorgehen.

Bei Gelegenheit der Arbeit des Hrn. R. Herrmann über die Verbindungen des Manganoxyds [3]), welche er in meinem Laboratorium vollendet hat, war bei einem der Versuche zur Darstellung des phosphorsauren Manganoxyds die Mischung von Phosphorsäure mit diesem Oxyde so stark erhitzt worden, daſs letzteres gänzlich in Manganoxydul umgewandelt war. Die so dargestellte Masse löste sich leicht in Wasser, und setzte beim freiwilligen Verdunsten,

1) Schweigger's Journal, Bd. 66, S. 288.

2) Berzelius Lehrbuch der Chemie, Bd. 4, S. 382.

3) Diese Annalen, Seite 303 dieses Bandes.

jedoch erst nachdem die Flüssigkeit Syrupsdicke angenommen hatte, Krystalle ab, welche ich für saures phosphorsaures Manganoxydul halten zu dürfen glaubte. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man das unlösliche, durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron dargestellte Salz in Phosphorsäure auflöst und der Verdunstung überläſst.

Die Krystalle, welche ich so erhielt, waren so klein, daſs ich ihre Form nicht genauer studiren konnte. Ich kann davon nur sagen, daſs sie Prismen bilden, die in der Regel vielfältig mit einander verwachsen sind. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Dieser zieht im Gegentheil Phosphorsäure aus derselben aus, so daſs die Verbindung, welche auf ein Atom Säure zwei Atome der Basis enthält, ungelöst zurückbleibt. Dieſs geschieht nicht allein, wenn das trockne Salz mit Alkohol gekocht wird, sondern auch wenn es damit in der Kälte längere Zeit steht. In diesem Falle jedoch erfolgt die Zersetzung sehr langsam, wogegen durch Kochen mit Alkohol dieselbe sogleich vor sich geht. Die concentrirte wäſsrige Lösung dieses Salzes wird durch Alkohol gefällt. Der Alkohol nimmt auch hier Phosphorsäure auf, und das später zu erwähnende an Basis reichere Salz schlägt sich in Form kleiner körniger Krystalle nieder.

Vor dem Löthrohr in der äuſseren Flamme auf Kohle erhitzt, schmilzt es ziemlich leicht zu einer beim Erkalten schwarz und undurchsichtig werdenden Perle. Drückt man diese aber zu einer dünnen Platte aus, so ist die violette Farbe derselben deutlich zu erkennen. In der Glühhitze wirft sie fortwährend Blasen, indem Phosphorsäure fortgeht. In der inneren Flamme findet dieses Blasenwerfen fast gar nicht statt, wahrscheinlich nur deshalb, weil die Hitze in der inneren Flamme zu gering ist, um die Phosphorsäure auszutreiben. Längere Zeit in dieser Flamme erhitzt, wird die Perle endlich weiſs und undurchsichtig. Erhitzt man dieselbe von Neuem in der äuſseren Flamme, so wird sie unter stetem Blasenwerfen wiederum schwarz.

Diese Blasen zerplatzen meist, indem sie ein intensives Licht verbreiten. Wahrscheinlich wird durch die Kohle in der unteren Schicht der Perle etwas Phosphor erzeugt, dessen Gas die Blasen bildet, und der bei ihrem Zerplatzen verbrennt, wodurch eben jenes Leuchten veranlaſst wird.

Die Analyse dieser Verbindung geschah auf folgende Weise. Eine gewogene Menge der lufttrocknen Substanz würde bei 110° bis 120° C. im Luftbade erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Der Gewichtsverlust gab das Krystallwasser an. Darauf wurde geglüht. Aus dem Verlust wurde die Menge des basischen Wassers bestimmt. Der geglühte Rückstand wurde mit einem starken Ueberschuſs von kohlensaurem Natron über einem Spiritusgebläse zusammengeschmelzt, die geschmolzene Masse in Wasser, zu dem einige Tropfen Alkohol gefügt waren, um die etwa gebildete Mangansäure zu reduciren, aufgelöst, das Ungelöste abfiltrirt, aus dem sauer gemachten Filtrat die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt, und mit den bekannten Vorsichtsmaſsregeln ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das auf dem Filtrum gebliebene Oxyd des Mangans durfte nicht unmittelbar geglüht und gewogen werden, weil Natron darin hartnäckig zurückgehalten wird, wie dieſs in der schon citirten Arbeit von R. Herrmann nachgewiesen ist. Es wurde in Salzsäure wieder aufgelöst, durch kohlensaures Natron gefällt und als Manganoxydoxydul gewogen.

Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, daſs die Umwandlung des kohlensauren Manganoxyduls in Manganoxydoxydul dadurch sehr erleichtert und beschleunigt wird, wenn man, ähnlich wie bei Verbrennung des Filtrums, den Platintiegel, worin es sich befindet, schräg legt, denselben lose bedeckt und an der offenen Stelle mit einem kalten Blech so lange berührt, bis dadurch kein Aufglühen mehr stattfindet. Das Manganoxydul nimmt dann unter lebhaftem Erglühen Sauerstoff auf, und man erkennt leicht an dem Aufhören desselben, ob die Umwandlung vollständig vollendet ist. Glüht man das so erhaltene Manganoxyd-

oxydul noch kurze Zeit bei bedecktem Tiegel heftig durch, so kann man sicher seyn, daſs durch ferneres Glühen keine Gewichtsveränderung mehr hervorgebracht wird.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,959 Grm. dieses Salzes verloren bei 110° bis 120° C. 0,1265 Grm. Wasser (13,19 Proc.), und nach dem Glühen noch 0,127 Grm. (13,24 Proc.). Aus dem Rückstande wurden erhalten 0,261 Grm. Manganoxydoxydul und 0,7415 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde. Dieſs entspricht 25,32 Proc. Manganoxydul und 48,98 Proc. Phosphorsäure.

II. 0,9305 Grm. desselben Salzes gaben bei 100° bis 120° C. 0,1232 Grm. (13,24 Proc.) und beim Glühen noch ferner 0,1188 Grm. (12,77 Proc.) Wasser aus. Von dem Rückstande wurden 0,551 Grm., entsprechend 0,7447 Grm. des wasserhaltigen Salzes, mit kohlensaurem Natron innig gemischt und über einem Spiritusgebläse zusammengeschmelzt. Es wurden erhalten 0,197 Grm. Manganoxydoxydul und 0,578 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde. Dieſs entspricht 24,60 Proc. Manganoxydul und 49,17 Proc. Phosphorsäure.

	I.	II.	Berechnet.	
Krystallwasser	13,19	13,24	12,60	$2\dot{H}$
Basisches Wasser	13,24	12,77	12,60	$2\dot{H}$
Manganoxydul	25,32	24,60	24,88	$1\dot{Mn}$
Phosphorsäure	48,98	49,17	49,92	$1\dddot{P}$
	100,73	99,78	100,00.	

Aus den Resultaten dieser Analysen geht hervor, daſs diese Verbindung ein saures Salz ist. Ihre Formel ist:

$$\dddot{P}\left(\begin{matrix}\dot{Mn}\\ 2\dot{H}\end{matrix}\right)+2\dot{H}.$$

Es schien mir von Interesse auszumitteln, welche Zusammensetzung der Niederschlag hat, welcher durch gewöhnliches phosphorsaures Natron in einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul erzeugt wird. Er wurde auf die Weise dargestellt, daſs eine Auflösung dieses Salzes durch

einen Ueberschuſs von jenem gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen wurde.

Die so dargestellte Verbindung ist ein weiſses sehr lokkeres, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation zeigt, und das durch Einwirkung von Ammoniak im frisch gefällten Zustande in das von Otto entdeckte Doppelsalz übergeht. Dieses Salz ist im Alkohol unlöslich, dagegen löst es sich leicht in starken Säuren, in Essigsäure jedoch nicht ganz leicht, namentlich, wenn es vorher getrocknet worden ist.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Salz ähnlich wie das vorige. Es schmilzt etwas schwerer zu einer anfangs weiſsen undurchsichtigen Perle, die jedoch in der äuſseren Flamme längere Zeit erhitzt unter Blasenwerfen bald schwärzlich wird. Diese Blasen zerplatzen unter lebhafter Lichterscheinung, wie dieſs bei der vorigen Verbindung bereits angeführt ist. Wenn einmal die Perle eine schwarze Farbe angenommen hatte, wollte es mir nicht mehr gelingen, sie in der inneren Flamme wieder weiſs herzustellen.

Die im Uebrigen von Berzelius angegebenen Eigenschaften dieser Verbindung habe ich bestätigt gefunden.

Bei den ersten Analysen dieses Salzes verfuhr ich nach derselben Methode, wie bei dem sauren Salze. Allein ich fand, daſs es durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron nicht vollständig zersetzt werden konnte. Deshalb habe ich mich bei der letzten Analyse der Methode bedient, das Salz in Salzsäure aufzulösen, und durch Ammoniak und Schwefelammonium das Mangan als Schwefelmetall zu fällen. Im Uebrigen wurde auf dieselbe Weise verfahren.

I. 0,338 Grm. dieses bei 110° bis 120° C. im Luftbade erhitzten Salzes verloren durch Glühen 0,0447 Grm. Wasser. Dieſs beträgt 13,23 Proc., oder da die späteren Versuche lehren, daſs das lufttrockne Salz 14,94 Proc. Wasser bei 110° bis 120° C. verliert, 11,25 Proc. des lufttrocknen Salzes. 0,5403 Grm. des geglühten Salzes lieferten 0,314 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia und 0,365 Grm Manganoxydoxydul. Dieſs entspricht 36,83 Proc. Phosphor-

säure und 62,84 Proc. Manganoxydul. Das bei der Analyse erhaltene Manganoxydoxydul enthielt jedoch noch etwas Phosphorsäure; denn nachdem es in Salzsäure kochend gelöst, und das Mangan mittelst Ammoniak und Schwefelammonium vollständig gefällt war, gab die von dem Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit noch einen nicht unbedeutenden Niederschlag mit schwefelsaurer Magnesia.

Da nach Berzelius diese Verbindung auf ein Atom Phosphorsäure nur zwei Atome Manganoxydul enthalten soll, was zwar nach der eben angeführten Analyse wenig wahrscheinlich ist, so war es möglich, daſs nach dem Glühen sich pyrophosphorsaures Manganoxydul gebildet hatte. Um daher die Schwierigkeiten, welche sich der Bestimmung der Pyrophosphorsäure entgegenstellen, von vorn herein zu beseitigen, schmelzte ich das Salz mit kohlensaurem Natron, und behandelte die geschmolzene Masse wie bisher. Hiedurch wurde die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche verwandelt. Allein in dem durch Glühen erhaltenen Manganoxydoxydul konnte noch Phosphorsäure enthalten seyn. Um diese abzuscheiden wurde es in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, und die im Filtrat enthaltene Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak niedergeschlagen. Die so gefundene Menge Phosphorsäure wurde der anderweit gefundenen hinzugefügt und dagegen von dem Gewicht des Manganoxydoxyduls abgezogen, wofür eine aequivalente Menge Sauerstoff hinzugefügt wurde, da auf ein Atom Phosphorsäure 3 Atome Manganoxydul in dem geglühten Manganoxydoxydul enthalten seyn muſsten.

II. 0,463 Grm. der bei 110° bis 120° C. getrockneten Substanz verloren beim Glühen 0,062 Grm., d. h. 13,39 Proc. oder 11,39 Proc. der lufttrocknen Substanz. 0,6045 der geglühten Substanz lieferten 0,3638 pyrophosphorsaure Talkerde und 0,3884 Grm. Manganoxydoxydul, woraus jedoch noch 0,0101 Phosphorsäure in Form von 0,016 Grm. pyrophosphorsaurer Talkerde abgeschieden wurden. Demnach bestand die Verbindung aus 0,3603 Grm. oder 59,61

Proc. Manganoxydul und 0,2406 Grm. oder 39,80 Proc. Phosphorsäure. Berechnet man dieſs auf die den 0,6045 geglühter entsprechende Menge lufttrockner Substanz, so findet man, daſs diese enthält 43,91 Proc. Manganoxydul und 29,32 Proc. Phosphorsäure.

Da sich hiernach herausstellte, daſs diese Verbindung auf ein Atom Phosphorsäure drei Atome Manganoxydul enthält, daſs also beim Glühen derselben die darin enthaltene Phosphorsäure nicht in Pyrophosphorsäure umgewandelt wird, so schmelzte ich dieselbe bei dem dritten Versuch nicht erst mit kohlensaurem Natron zusammen, sondern löste sie sogleich in Salzsäure auf, und zersetzte sie mit Ammoniak und Schwefelammonium.

III. 1,074 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° bis 120° C. getrocknet 0,1713 Grm. oder 15,95 Proc. Wasser, und beim Glühen noch fernere 0,1197 Grm. oder 11,15 Proc. — 0,7713 Grm. der geglühten Substanz lieferten 0,4965 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,4619 Grm. oder 59,89 Proc. Manganoxydul, und 0,498 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,3155 Grm. oder 40,90 Proc. Phosphorsäure. Berechnet man dieſs auf das lufttrockne Salz, so findet man 43,66 Proc. Manganoxydul und 29,82 Proc. Phosphorsäure.

IV. 0,6352 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° bis 120° C. 0,1007 Grm. =15,85 Proc. und nach dem Glühen noch 0,0705 Grm. =11,10 Proc. Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.	
Wasser bei 110° bis 120° zu verjagen	—	—	15,95	15,85	14,94	$4\dot{H}$
Wasser erst durch Glühen auszutreiben	11,25	11,39	11,15	11,10	11,20	$5\dot{H}$
Manganoxydul	—	43,91	43,66	—	44,26	$3\dot{M}n$
Phosphorsäure	—	29,32	29,82	—	29,60	$\dddot{P}$
			100,58		100.	

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\dot{Mn}^3 + 3\dot{H} + 4\dot{H}.$$

Um zu versuchen, ob vielleicht ein überbasisches Salz erhalten werden könne, oder ob sich dabei das von Otto entdeckte ammoniakhaltige Doppelsalz bilden würde, lieſs ich in eine ammoniakalisch gemachte Lösung von phosphorsaurem Natron eine gleichfalls ammoniakalisch gemachte und Salmiak enthaltende Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul hinein filtriren, während die Lösung des Natronsalzes in steter Bewegung erhalten wurde. Der Niederschlag, der auf einem Filtrum ausgewaschen wurde, war jedoch bis zum andern Morgen braun geworden, woraus deutlich hervorgeht, daſs eine Oxydation desselben stattgefunden hatte. Als ich deshalb eine nur schwach ammoniakalisch gemachte Lösung des Mangansalzes, zu der vorher Salmiak gesetzt worden war, in eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron durch ein Filtrum tröpfeln lieſs, bildete sich ein anfangs schleimiger Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit schuppig krystallinisch wurde, und alle Eigenschaften besaſs, welche nach Otto jenes Doppelsalz charakterisiren. Es enthielt viel Ammoniak.

Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

Bei 110° bis 120° C. getrocknet verlor sie nur wenige Milligramme hygroskopischen Wassers. 0,9965 Grm. der bei 110° bis 120° getrockneten Substanz verloren beim Glühen 0,2343 Grm. = 23,51 Proc. Wasser und Ammoniak. 0,7477 Grm. der geglühten Substanz gaben, nach derselben Methode wie das saure phosphorsaure Salz analysirt, 0,403 Grm. Manganoxydoxydul und 0,592 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Dieſs entspricht 0,3749 Grm. oder 50,14 Proc. Manganoxydul und 0,3751 Grm. oder 50,17 Proc. Phosphorsäure. Dieſs beträgt auf 100 Theile der bei 110° bis 120° getrockneten Verbindung 38,35 Proc. Manganoxydul und 38,37 Proc. Phosphorsäure. Die Bestimmung des Ammoniaks habe ich unterlassen, weil diese Zahlen schon hinreichend die Identität dieses Salzes mit dem von Otto entdeckten nachweisen.

	Heintz.	Otto.	Berechnet.
Wasser	23,51	15,14	14,48
Ammoniak		9,16	9,12
Manganoxydul	38,35	37,84	38,14
Phosphorsäure	38,37	37,86	38,26
	100,23	100,00	100,00.

Nach den bisher angeführten Versuchen war es noch nicht gelungen eine zwischen den beiden zuerst angeführten Salzen stehende Verbindung herzustellen, welche auf einen Atom der Säure zwei der fixen Base enthielte. Zunächst versuchte ich, ob sie sich bilden möchte, wenn schwefelsaures Manganoxydul aus seiner Lösung unvollständig durch eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron gefällt wird. Es fand sich jedoch, daſs nicht allein der so erhaltene Niederschlag ganz die physikalischen Eigenschaften des durch einen Ueberschuſs dieses Reagens dargestellten hat, sondern auch die Flüssigkeit dadurch eine saure Reaction erhält. Aus diesem letzteren Umstande folgt, daſs jener Niederschlag, wenn nicht allein, so doch zum Theil aus dem Salz mit drei Atomen fixer Basis besteht. Ich habe es deshalb nicht weiter untersucht.

Aus diesen Versuchen glaubte ich zunächst folgern zu müssen, daſs die Verbindung, auf deren Darstellung es jetzt noch ankam, in Wasser löslich seyn möchte. Daher versuchte ich sie auf die Weise darzustellen, daſs ich frisch gefälltes und gut ausgewaschenes $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}Mn^3$ mit reiner Phosphorsäure kochte, doch so, daſs noch etwas jenes Salzes ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und nach dem Verdunsten bis fast zur Syrupdicke zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle hatten ganz das Ansehen und die Eigenschaften des sauren phosphorsauren Manganoxyduls. Die Analyse bestätigte ihre Identität.

0,8205 Grm. desselben verloren bei 110° bis 120° C. 0,1095 Grm. oder 13,38 Proc., und nach dem Glühen noch 0,107 Grm. oder 13,04 Proc. Wasser. Aus dem Rest wurden erhalten 0,219 Grm. Manganoxydoxydul und 0,6393 Grm.

pyrophosphorsaure Talkerde. Dieſs entspricht 24,83 Proc. Manganoxydul und 49,37 Proc. Phosphorsäure.

	Gefunden.	Berechnet.	
Krystallwasser	13,38	12,60	$2\dot{H}$
Basisches Wasser	13,04	12,60	$2\dot{H}$
Manganoxydul	24,83	24,88	$\dot{Mn}$
Phosphorsäure	49,37	49,92	$\dddot{P}$
	100,62	100.	

Hienach ist es wohl als gewiſs zu betrachten, daſs, wenn die Phosphorsäure auch eine Verbindung mit zwei Atomen Manganoxydul eingehen möchte, diese Verbindung nicht in Wasser löslich seyn kann. Der Rückstand jedoch von dem $\dddot{P}\,\dot{M}^3$, welcher sich nicht mehr hatte lösen wollen, hatte eine krystallinische Structur angenommen, und es war daher wahrscheinlich, daſs dieser Rückstand eben das gesuchte Salz sey. Dieſs bestätigte ich in der That durch spätere Versuche.

Indessen war es mir gelungen noch auf eine andere Weise diese Verbindung herzustellen, welche geeigneter ist, sie rein und in schönen, wenn gleich kleinen Krystallchen zu erhalten. Ich hatte nämlich eine Auflösung von Manganvitriol mit Essigsäure angesäuert und nun allmälig so viel gewöhnliches phosphorsaures Natron hinzugefügt, bis der zuerst immer wieder verschwindende Niederschlag bleibend wurde, während doch noch Mangan in der Auflösung zurückblieb. So war der Niederschlag auf das Filtrum gebracht worden. Am anderen Morgen fand ich nicht allein in dem Filtrat kleine Krystallchen der neuen Verbindung, sondern es stellte sich auch heraus, daſs sich der zuerst amorphe Niederschlag auf dem Filtrum fast vollständig in solche Krystallchen umgewandelt hatte. Die aus dem Filtrat abgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser ausgewaschen, die auf dem Filtrum zurückgebliebenen dagegen zuerst durch Schlämmen mit Wasser von den nicht

krystallinischen Theilen getrennt, und dann gleichfalls vollständig ausgewaschen.

Es gelang mir übrigens gleichfalls diese Verbindung zu erhalten, wenn ich statt der Essigsäure eine andere Säure, z. B. Salzsäure oder Phosphorsäure, anwendete. Sie erzeugte sich dann jedoch langsamer.

Sie bildet kleine weiſse körnige Krystalle, die, je gröſser sie sind, um so mehr in's Röthliche spielen, und deren sehr complicirte Form ich nicht genauer ermitteln konnte. Sie löst sich in starken Säuren leicht auf, auch in Phosphorsäure, aber in Essigsäure nur schwer. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol unlöslich.

Vor dem Löthrohr schmilzt diese Verbindung schwerer, als die beiden vorher besprochenen. Wird sie anhaltend in der äuſseren Flamme stark erhitzt, so gelingt es endlich, sie zu einer schwarzen Perle zu blasen. Dabei wirft sie eben so, wie die beiden anderen Verbindungen, beim Zerplatzen lebhaftes Leuchten veranlassende Blasen. Zuweilen erhielt ich während des Blasens eine klare, fast farblose Perle, welche ich jedoch bei weiter fortgesetztem Erhitzen in der äuſseren Flamme nicht wieder hervorzubringen vermochte. In der reducirenden Flamme wird die Perle endlich weiſs und undurchsichtig.

Zu den Analysen dieser Verbindung bediente ich mich, um sicher zu gehen, der bei der zweiten Analyse des Salzes von der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{P}}}\,Mn^3 + 3\dot{H} + 4H$ erwähnten Methode. Sie ergaben folgende Resultate:

I. 0,9335 Grm. der aus dem Filtrat angeschossenen Krystalle verloren bei 110° bis 120° C. 0,2175 Grm. oder 23,30 Proc., und durch Glühen noch 0,0735 Grm. oder 7,87 Proc. Kurze Zeit war durch einen Zufall das Thermometer bis 135° C. gestiegen; daher ist erstere Zahl, wie die folgenden Analysen beweisen werden, etwas zu hoch ausgefallen. Der Rückstand lieferte 0,347 Grm. Manganoxydoxydul und 0,510 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Dieſs entspricht 0,3228 Grm. oder 34,58 Proc. Manganoxydul und 0,3231 Grm. oder 34,61 Proc. Phosphorsäure.

II. 1,003 Grm. der aus dem Niederschlage erhaltenen Krystalle verloren bei 110° bis 120° C. 0,2215 Grm. oder 22,09 Proc. und durch Glühen noch 0,090 Grm. oder 8,97 Proc. Wasser. Ferner wurden daraus erhalten 0,3713 Grm. Manganoxydoxydul und 0,5518 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, was 34,43 Proc. Manganoxydoxydul und 34,86 Proc. Phosphorsäure entspricht.

III. 0,898 Grm. dieser letzteren Krystalle verloren bei 110° bis 120° C. 0,1977 Grm. =22,02 Proc., ferner bei 200° C. 0,038 Grm. =4,23 Proc. und endlich durch Glühen 0,041 Grm. =4,57 Proc. Wasser.

	I.	II.	III.	Berechn.	
Wasser bei 100° bis 120° C.	23,30	22,09	22,02	21,90	$5\dot{H}$
Wasser bei 200° C.	7,87	8,97	4,23	4,38	$1\dot{H}$
Wasser beim Glühen			4,57	4,38	$1\dot{H}$
Manganoxydul	34,58	34,43	—	34,61	$2\dot{Mn}$
Phosphorsäure	34,61	34,86	—	34,73	$1\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
	100,36	100,35		100.	

Die Formel für diese Verbindung ist daher

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,\left.\begin{matrix}\dot{Mn}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\right. + \dot{H} + 5\dot{H}.$$

Ein Atom basisches Wasser wird erst durch Glühen aus derselben ausgetrieben, und von den übrigen 6 Atomen, die sie enthält, werden fünf, schon bei 110° bis 120° C., verjagt.

Zum Schluſs stelle ich die Formeln dieser drei Verbindungen nochmals zusammen:

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\dot{Mn}^3 + 3\dot{H} + 4\dot{H}.$$

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\left\{\begin{matrix}\dot{Mn}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} + \dot{H} + 5\dot{H}.$$

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\left\{\begin{matrix}\dot{Mn}\\ \dot{H}^2\end{matrix}\right\} + 2\dot{H}.$$

XI. *Ueber das Wesen der braunen Farbe;* *von* *Ernst Brücke.*

(Gelesen in der physikal. Gesellschaft zu Berlin, am 23. Juni 1848.)

Das Braun wird im prismatischen Farbenbilde vermiſst, und seine Stellung zu den Spectralfarben ist bisher unbekannt gewesen. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, daſs das Braun nichts anderes ist, als die Complementfarbe zu der der Herschel'schen lavendelgrauen Strahlen, d. h. das weiſse Licht, nachdem aus ihm diese Strahlen hinweggenommen sind.

Zu diesem Ende spalte man von krystallisirtem Gyps einzelne Blättchen in der Weise ab, daſs sie an einer Kante möglichst dünn sind, und von da an allmälig und in breiten Terrassen an Dicke zunehmen. Ein solches Blättchen bringe man unter ein Mikroskop, das mit zwei Nichol'schen Prismen, einem unter dem Object, einem auf dem Ocular, versehen ist, und stelle es bei parallelen Prismen und beiläufig zwanzigmaliger Vergröſserung (für 8 Par. Zoll Abstand) so ein, daſs man die besagte dünne Kante im Sehfelde hat. · Ist es hinreichend dünn, so sieht man unmittelbar an der Kante keine Farbe, wenn man aber gegen den dickeren Theil hin fortschreitet, so zeigt sich zuerst ein leichter Anflug von Braun, als ob man durch eine sehr dünne Hornplatte sähe, und wenn die Dicke des Plättchens allmälig und in breiten und niedrigen Terrassen steigt, so wird auch das Braun immer gesättigter bis zu einem tiefen und reinen Nuſsbraun, ohne daſs dazwischen irgend eine der prismatischen Farben aufgetreten wäre, welche die dikkeren Theile des Plättchens zeigen.

Es ist klar, daſs das Plättchen an der Kante, wo es farblos durchsichtig erscheint, so dünn ist, daſs der Gangunterschied des ordentlichen und auſserordentlichen Strahls beim Austritte noch für keine Farbe eine halbe Wellen-

Digitized by Google

länge beträgt. Bei wachsender Dicke müssen also zuerst die allerbrechbarsten Strahlen zur Interferenz kommen, und das fragliche Braun muſs dadurch entstanden seyn, daſs die lavendelgrauen Strahlen aus dem gemischten Lichte schwanden.

Die Probe auf die Richtigkeit dieses Schlusses ist sogleich gemacht. Man kreuze die Prismen: dann sieht man, während für alle übrigen Farben des Plättchens die bekannten Complemente eintreten, den vorher braunen Theil sich lavendelgrau färben, und zwar ist die Lichtstärke dieser Farbe um so gröſser, je gesättigter an der betreffenden Stelle das Braun war.

Königsberg, 11. Juni 1848.

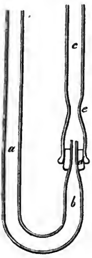
XII. *Das Barometer von Lefranc* [1]).

Jeder, der sich mit genauen Barometermessungen beschäftigt hat, kennt die Schwierigkeit, das Barometer längere Zeit vollkommen luftleer zu erhalten. Deshalb wurde auch die Einrichtung von Bunten mit groſsem Beifalle aufgenommen. Es ist aber auch bekannt, daſs das Bunten'sche Barometer nur von sehr geschickten Glasbläsern angefertigt werden kann, und sehr leicht dem Zerbrechen ausgesetzt ist, weshalb auch seine Anwendung sich sehr wenig verbreitet hat.

In den *Annales des ponts et chaussées* 1846, 2me *semestre, p.* 316, beschreibt Hr. Lefranc ein Barometer, welches

1) Mitgetheilt von Hrn. Prof. Reich in Freiberg. — „Bisher," schreibt mir Derselbe unter dem 2. Juli d. J., „ist in Ihren Annalen noch nicht der von Lefranc dem Heberbarometer gegebenen Einrichtung erwähnt worden. Sie erscheint mir aber, nachdem ich sie wirklich ausgeführt habe, so vorzüglich, daſs ich mir erlaube, Sie darauf aufmerksam zu machen, selbst auf die Gefahr hin, damit etwas sehr Unnöthiges zu thun." — (*P.*)

die Vorzüge des Buntens'chen besitzt, aber ganz frei von dessen Nachtheilen ist, denn es kann von Jedem, der nur einigermaſsen Glasröhren zu biegen und auszuziehen versteht, leicht angefertigt werden, und ist dem Zerbrechen sehr wenig ausgesetzt. Deshalb dürfte eine kurze Angabe der wesentlichsten Verbesserung, die es darbietet, hier nicht am unrechten Orte seyn.



Die nebenstehende Figur zeigt einen Durchschnitt des unteren Theiles des Heberbarometers. Die Röhre *a* ist wie gewöhnlich heberförmig gebogen, und der kurze Schenkel *b* endigt nahe über dem Buge in einer conischen, höchstens noch 1^{mm} Oeffnung darbietenden Spitze. Darüber wird ein guter, etwas conischer Kork, so gesteckt, daſs die Spitze 8 bis 10^{mm} über denselben herausragt. Auf diesem Kork steckt eine Glasröhre *c*, von der Weite und Beschaffenheit des langen Schenkels, welche unten etwas conisch erweitert, mit einem verdickten Rande versehen, und etwas darüber zu einer Verengerung *e* ausgezogen ist.

Nachdem man die Hauptröhre gefüllt und gut ausgekocht hat, so daſs sie fast bis zur feinen Oeffnung des kurzen Schenkels voll Quecksilber ist, — was keine Schwierigkeit in der Ausführung darbietet, — steckt man den Kork auf, und auf diesen die Röhre *c*, umwickelt den Kork und die darunter und darüber befindlichen Röhrentheile mit einem Streifen mit Leimwasser bestrichener Blase, umbindet diese mit einem Faden, und richtet das Instrument auf, worauf sich das Quecksilber in die Röhre *c* ergieſst. Es wird so viel nachgegossen, daſs bei Neigung des Instruments das Quecksilber bis *e* steht.

Hr. Lefranc giebt noch ausführlich die Art des Verschlusses, die übrige Construction und die Art des Aufhängens an, in Bezug worauf auf die Quelle verwiesen werden mag. Aber zu erwähnen ist, daſs man wohl thut,

den Kork *d* auf eine feste Unterlage aufzusetzen, damit man nicht Gefahr laufe durch das Eindrücken des Stöpsels in *e* beim Verschluſs die Röhre im unteren Knie abzubrechen.

Auſser dem Hauptvorzuge, der Luft keinen Zutritt zur Toricelli'schen Leere zu gestatten, hat dieses Barometer auch noch den, bei schnellem Neigen nicht dem Zerschlagenwerden ausgesetzt zu seyn, weil das Quecksilber durch die Oeffnung nur langsam nachtritt, und deshalb niemals ein sehr heftiges Anschlagen stattfindet.

XIII. *Artesische Brunnen zu Venedig.*

Seither bezog Venedig seinen Wasserbedarf theils aus 144 öffentlichen und 1990 Privatcisternen, in welchen Regenwasser gesammelt wurde, theils aus der Seriole, einem Abzugskanal der Brenta, womit täglich viele Barken beschäftigt waren. Vom J. 1825 bis 1830 lieſs die österreichische sche Regierung mehre, aber wegen des Flugsandes, den man in der Tiefe antraf, immer vergebliche Versuche zum Erbohren artesischer Brunnen anstellen. Alle Hoffnung auf einen glücklichen Erfolg schien verschwunden, bis Hr. Degousée aus Paris im August 1846 auf dem Platze Santa-Maria-Formosa einen neuen Versuch unternahm. Nach 6monatlicher Arbeit erbohrte man in 61 Meter Tiefe ein hervorsprudelndes Wasser. Im April 1847 gelang der zweite Versuch auf dem Platze S. Paolo; die in 60 Meter Tiefe angetroffene Quelle liefert 250 Liter Wasser bis zu einer Höhe von 4 Meter über dem Boden. Gegenwärtig sind sechs artesische Brunnen vollendet und noch drei in Arbeit. Das Wasser enthält Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure; nachdem es aber diese Gase durch einiges Stehen an der Luft verloren hat, ist es vollkommen trinkbar und zu jedem häuslichen Bedarf tauglich. (*Compt. rend.*, *T. XXVI*, *p.* 50.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

1848. ANNALEN №. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIV.

I. *Ueber die Anker der Elektromagnete; von Dr. Julius Dub in Berlin.*

Wenngleich die so wichtigen Lehren des Elektromagnetismus in neuſter Zeit, besonders durch die interessanten Untersuchungen der Herren Lenz und Jacobi, um Vieles gefördert worden sind, so bleiben dennoch immer viele Fragen unerörtert. So schien es mir immer von groſsem Gewicht, daſs bei der Anziehung eines Elektromagneten der Anker berücksichtigt würde, mittelst welches die Anziehung geschieht, und es ist daher in der vorliegenden Bearbeitung mein Bestreben gewesen, zu untersuchen, welchen Einfluſs die Verschiedenheit der Form und Gröſse der Anker bei der Anziehung eines Elektromagneten übe?

In specieller Beziehung auf dieses Thema sind mir keine früheren Arbeiten bekannt; doch ist neuerdings von Herrn Barral den 22. November 1847 [1]) der Pariser Academie eine Abhandlung unter dem Titel: »*Recherches sur les électro-aimants*« vorgelegt, in welcher Beobachtungen über die Wirkungen des Gewichts der Anker bei Elektromagneten mitgetheilt werden. Die Art, in der Herr Barral seine Versuche angestellt hat, ist nicht beschrieben, er findet aber, daſs das Maximum der Anziehung immer dann stattfindet, wenn der Anker dieselbe Schwere hat wie der Magnet.

Ich bin in den vorliegenden Untersuchungen nicht zu demselben Resultate gelangt; auch haben mich die Beobachtungen der Wirkungen der Anker zu Erfolgen geleitet, welche, in Bezug auf die Wirkungen der Elektromagnete selbst, mit einigen der von den Herren Lenz und Jacobi gefundenen Resultate nicht übereinstimmen, worauf

1) *Comptes rendus, T.* 25, *p.* 757.

ich an den betreffenden Stellen der Abhandlung hingewiesen habe.

Der Apparat.

Zu den angestellten Untersuchungen habe ich *Elektromagnete* benutzt.

Die Eisenkerne der Elektromagnete sind aus möglichst feinem Eisen, und zwar aus dem Grunde, damit des remanenten Magnetismus so wenig als möglich sey. Denn obgleich zwar das Eisen von krystallinischem Bruch gröſsere Tragkraft zeigt als das feine [1]), so hat es doch den Uebelstand, daſs der remanente Magnetismus so bedeutend ist, daſs er das Resultat besonders geringer Tragkräfte ganz verändert, wenn es öfter gebraucht wird, wie dies Herr Fechner nachgewiesen [2]). Die Eisencylinder sind alle stark geglüht und möglichst langsam abgekühlt, so daſs sie, wenngleich sie die Nadel richten, doch eine sehr kleine Eisenmasse (eine Nähnadel) nicht mehr tragen, sobald der um sie geleitete Strom unterbrochen ist.

Ich habe Eisenstäbe von 1″ Durchmesser, so wie von $\frac{1}{2}$″ und $\frac{5}{16}$″, am meisten von 12″ Länge als Magnete benutzt.

Die elektrische Spirale bestand aus Kupferdraht von 1mm,4 Durchmesser, welcher mit Seide besponnen ist. Dieser Draht ist auf Messinghülsen, deren jede $1\frac{3}{4}$″ lang ist, gewickelt. Diese Hülsen sind aufgeschlitzt, ganz so wie sie die Herren Lenz und Jacobi zu ihren Versuchen benutzten [3]). Damit eine etwa freie Stelle des Drahtes nicht in metallische Berührung mit der Hülse komme, sind diese vor dem Bewickeln noch lackirt. Diese Hülsen enthalten in 2 Lagen 56 Umwindungen des vorn beschriebenen Drahtes, der so gewickelt ist, daſs auf jeder Seite der

1) Ritchie, *Phil. trans. for.* 1833. *Part II.* — Poggend. Annal. Bd. 32, S. 536.

2) Fechner's Rep. I, S. 390. Dove, Rep. IV, S. 267.

3) Poggendorff's Annal., Bd. 47, S. 234.

Hülse ein Drahtende hervorsteht, und diese Enden mit denen einer andern gleichen Rolle durch Klemmschrauben verbunden werden können, so daſs es mir also möglich ist, jede beliebige Länge eines Magneten mit galvanischer Spirale zu umgeben. Diese Hülsen haben etwas über einen Zoll Durchmesser, damit sie bequem über einen 1″ dicken Magnet geschoben werden können.

Anker. Da ich nur bis jetzt die Anziehung geradliniger Magnete untersucht habe, so waren auch nur geradlinige Anker nöthig, die ich, als in der einfachsten Form, cylindrisch genommen habe. — Es war mir daher möglich, die Anker zu Magneten und die Magnete zu Ankern zu nehmen. Es lag in dem Zweck meiner Untersuchung, die verschiedenartigsten Anker anzuwenden. So habe ich denn gegen 70 Anker von 1″ bis 24″ Länge und einem Durchmesser von 2″ bis $\frac{1}{16}$″ benutzt. Die Anker sind wie die Magnete geglüht und ihre Endflächen genau abgeschliffen, damit die Berührung möglichst vollständig sey.

Zur Befestigung des aufzuhängenden Gewichtes ist auf dem einen Ende eines jeden Ankers eine Messingöse eingeschraubt, wogegen diejenigen Anker, welche dazu zu dünn waren, von einer Hülse mittelst einer Schraube gehalten wurden.

Der Abreiſsapparat. Zum Abreiſsen der Anker habe ich mich eines Apparates bedient, ähnlich dem, wie ihn Herr Ritschie zu Untersuchungen über die Tragkraft empfiehlt [1]).

Auf einem Brett stehen senkrecht zwei 4″ hohe Leisten, welche in Entfernung von 2″ zu 2″ viereckige Löcher haben, in die ein Messingbolzen paſst. Dieser Bolzen ($\frac{3}{8}$″ im Quadrat) dient als Unterstützungspunkt des Hebels, welcher den Anker abzureiſsen bestimmt ist. Auf ihm ruht der Hebel mit einem Stahlprisma. Der Hebel selbst hat einen kurzen und einen langen Arm. Der kurze Arm trägt in einer Entfernung von 4″ vom Hypomochlium eine Vor-

1) *Phil. trans. for.* 1833. *Part II.* — Poggend. Annal. Bd. 32, S. 534.

richtung, welche den Haken hält, an den der Anker gehängt wird. Dieser Haken kann mittelst einer Schraube hoch- und herabgeschraubt werden, um den Anker immer so stellen zu können, daſs der Hebel horizontal steht, wenn der Anker den Magnet berührt. — Der andere Arm des Hebels ist 2 Fuſs lang und mit einer Scala versehen, auf der die Entfernung der Befestigung des Hakens vom Hypomochlium (4") am kurzen Hebelarm als Einheit genommen ist. An diesem langen Hebelarm kann ein Gewicht von beliebiger Schwere bis auf eine Entfernung von 2' vom Unterstützungspunkte verschoben werden.

Damit beim Abreiſsen der Anker die Schwere derselben nicht mitwirke, ist am Ende des langen Hebelarms eine Schale angebracht, welche durch Gewichte ein Tariren des Ankers möglich macht. Und damit dieſs um so genauer geschehen könne, trägt der kurze Hebelarm an seinem Ende noch eine wagerechte Schraube (6" lang), mittelst welcher eine $\frac{1}{2}$ Pfd. schwere Mutter dem Unterstützungspunkte genähert oder von demselben entfernt werden kann.

Senkrecht unter dem Haken am Hebel, welcher die Anker trägt, ist eine Vorrichtung, durch welche mittelst einer Schraube der senkrecht in die Höhe stehende Magnet gehalten wird.

Die galvanische Säule. Als Elektromotoren bediente ich mich eines bis 5 Grove'scher Elemente, an denen das Platin $3\frac{1}{2}$" lang und $2\frac{1}{2}$" breit war, so daſs ein Element $8\frac{3}{4}$ Quadratzoll Oberfläche auf einer Seite hat. Die Zinkoberfläche war 28 Quadratzoll.

Die Tangentenbussole. Um ein Urtheil über die Stärke des galvanischen Stromes zu haben, leitete ich denselben mit der galvanischen Spirale zugleich durch eine Tangentenbussole, deren Kupferring 12" Durchmesser und deren Magnet 1" Länge hatte. Der Magnet hängt an einem Coconfaden und ist, der leichtern Beobachtung wegen, auf einer dünnen Kupfernadel von 5" Länge befestigt, welche sich über einem getheilten Kreise hinbewegt, so daſs ich dann die Stromesintensität bei den Versuchsreihen nur durch die Grade der Ablenkung dieser Nadel angegeben habe.

Der Widerstandsmesser. Von den Instrumenten, den Strom nach Belieben erniedrigen zu können, wählte ich das von Hrn. Professor Poggendorff construirte und von ihm »Widerstandsmesser« genannte [1]), weil es bei derselben Sicherheit die gröſsere Einfachheit vor den andern voraus hat. Mein Neusilberdraht, dessen ich mich in einer Länge von 16′ bediente, hat 1^{mm} Durchmesser.

So waren bei den Experimenten die Spirale des Magneten, die Tangentenbussole und der Widerstandsmesser mit den Elektromotoren zu einem Kreise verbunden, und der Strom durchlief diese Theile nach einander, so daſs ich an der Tangentenbussole nur abzulesen hatte, welche Stromstärke die im Magnete vorhandene Intensität hervorrief und dann diese auf einer bestimmten Höhe durch Stellen an dem Widerstandsmesser fixiren konnte.

Die Tangentenbussole stand in der nöthigen Entfernung von dem Magnete, so daſs weder dieser noch die aufgesetzten Anker einen Einfluſs auf dieselbe übten.

Bevor ich zur Darstellung der Resultate schreite, scheint es mir nöthig zu erwähnen, *daſs jedes einzelne Resultat immer das Mittel aus* 10 *Versuchen ist.*

Zu Anfang seiner Untersuchung über die Elektromagnete bemerkt Hr. Jacobi [2]), daſs er deshalb zu einem anderen Mittel, die Anziehung der Magnete zu prüfen, geschritten sey, weil das unmittelbare Abreiſsen der Anker groſse Schwierigkeiten darbiete. — Die Schwierigkeiten bestehen vorzüglich darin, daſs, obgleich die Berührungsfläche der Anker und Magnete vollkommen eben geschliffen sind, es dennoch schwierig ist sie so aufzusetzen, daſs sich die Flächen, wenn der Anker belastet wird, ganz berühren, und daſs, wenn dieſs wirklich der Fall ist, beim Abreiſsen nicht die eine Kante eher abreiſst als die andere. Ich habe in meine Versuchsreihen möglichst nur solche Fälle aufzu-

1) Poggend. Annal. Bd. 52, S. 511.

2) Poggend. Annal. Bd. 47, S. 229. Bd. 61, S. 263.

nehmen versucht, wo die günstigste Berührung stattfand. Besonders war es auch von Wichtigkeit, daſs der Anker immer auf die Mitte der Magnete aufgesetzt wurde; denn wenn dies nicht geschah, so zeigten sich gröſsere Differenzen in den angezogenen Gewichten. Die Anziehungskraft ist bei weitem constanter, wenn die Anker mitten aufgesetzt werden, als wenn dies nicht der Fall ist. Ich habe daher bei allen Versuchen die Anker mitten auf den Magneten aufgesetzt.

Dadurch, daſs ich immer das Mittel aus 10 Versuchen nahm, sind die etwanigen Differenzen in der Anziehung in soweit ausgeglichen, daſs ein wiederholtes Mittel von 10 Versuchen in den meisten Fällen dasselbe Resultat gab. Allein einige Fälle sind mir doch vorgekommen, wo ein nochmaliges Mittel um 0,2 Pfd. bis 0,5 Pfd. von dem früheren differirte: jedoch sind dieser Fälle nur wenige.

Allein berücksichtigen wir auch diese Fälle, so haben auch solche, wenngleich groſsen, Beobachtungsfehler doch noch keinen Einfluſs auf die Begründung der aufgestellten Resultate, da ich die gemachten Schlüsse nicht auf einzelne Resultate basirt, sondern, wie die Folge lehren wird, aus vielen Versuchsreihen, die immer unter den verschiedensten Verhältnissen die genausten Analogien darbieten, entnommen habe, so daſs jeder Zweifel über die Richtigkeit der Resultate unmöglich ist.

Damit die Verschiedenheit des Eisens, welche auch oft groſse Differenzen in der Anziehung hervorruft, bei diesen Versuchen von möglichst geringem Einfluſs sey, habe ich nur Eisen von derselben Sorte gewählt, und die Anker, welche denselben Durchmesser haben, alle aus einer Stange anfertigen lassen.

Da es nicht gleichgültig ist, ob die galvanische Spirale bis dicht an den Pol des Magneten reicht, oder ob dieser noch etwas aus derselben hervorsteht, so muſs ich erwähnen, daſs durch meinen Apparat sich die Verhältnisse so gestalteten, daſs der Eisenkern bei einer Länge von 12″ (den ich am meisten gebrauchte) auf jeder Seite $\frac{5}{8}$″ aus der

Spirale hervorstand, d. h. daſs der Pol, welcher den Anker hielt, $\frac{5}{8}''$ von der galvanischen Spirale entfernt war. Gebrauchte ich Magnete von anderer Länge, was nur selten vorgekommen ist, so lieſs ich auch hier die Spirale $\frac{5}{8}''$ vom Pole entfernt.

Schlieſslich erinnere ich noch, daſs alle Gewichtsmaaſse preuſsische Pfunde sind.

Form der Anker.

Nach Dal Negro nimmt die Anziehung der Magnete zu mit dem Gewicht der Anker [1]). Setzt man diesen Satz als wahr voraus, so fragt sich, ob bei gleicher Schwére auch die Anziehung der Anker unter allen Verhältnissen derselben sich gleich bleibe? »*Ob jede beliebige Form der Anker bei gleicher Schwere gleiche Anziehung zeige?*«

Ich nahm, um dies zu untersuchen, 10 cylindrische Anker, jeden $29\frac{1}{4}$ Loth schwer, von folgender Form;

Anker.	Durchmesser.	Länge.	Anker	Durchmesser.	Länge.
No. 1	2″	1″	No. 6	$\frac{7}{8}''$	$5\frac{1}{4}''$
- 2	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{5}$	- 7	$\frac{3}{4}$	$7\frac{1}{9}$
- 3	$1\frac{2}{5}$	2	- 8	$\frac{11}{16}$	$8\frac{1}{2}$
- 4	$1\frac{1}{5}$	3	- 9	$\frac{9}{16}$	$12\frac{2}{3}$
- 5	1	4	- 10	$\frac{1}{2}$	16

Diese Anker wurden von einem Magneten von 12″ Länge und 1″ Dicke, welcher mit 336 Spiralwindungen umgeben war, bei einer Ablenkung an der Tangentenbussole von 25°, welcher die Tangente = 4,663 entspricht, mit folgender Kraft angezogen:

I.

Anker No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
1,8	1,7	2,1	2,7	3,35	4,5	6,2	7,4	9,7	10,3.

Leite ich um den Magneten einen Strom, der die Nadel der Bussole auf 45° ablenkte, dem also $tg = 10$ entspricht,

1) *Annali delle scienze del Regno Lombardo Veneto*, übersetzt in Baumgärtner's Zeitschrift 1833, Bd. 1, S. 321. — Poggend. Annal. Bd. 29, S. 472.

so wurden die obigen Anker mit folgenden Kräften gehalten:

II.

Anker No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
6,24	5,4	5,2	6,57	8,13	10,71	15,5	19,15	27,9	25,58.

Wir ersehen aus diesen Resultaten, daſs

»*die Kraft, mit der die Anker gehalten werden, auch abhängig ist von der Form derselben.*«

Diese Beobachtung schlieſst noch keinesweges den von Hrn. Dal Negro aufgestellten Satz aus, daſs die Schwere die Gröſse der Anziehung bedinge. In der Folge werden wir jedoch sehen, daſs dieser Satz in seiner Allgemeinheit nicht richtig sey.

Wir sehen aber auch ferner aus den vorn angeführten Resultaten, daſs die Anziehung nicht immer mit der Länge zunimmt, sondern daſs auch der Durchmesser der Anker von Einfluſs ist. So zieht in beiden Reihen der erste Anker mehr als der zweite; in der zweiten Reihe auch der zweite mehr als der dritte, und der vorletzte mehr als der letzte, der doch um Vieles länger ist. Daſs hier nicht die Modification des Eisens diese Erscheinung hervorruft, ist schon aus der ersten Reihe zu ersehen, und werden auch noch die folgenden Versuchsreihen beweisen.

Um nämlich zu zeigen, daſs auch noch öfter diese Erscheinung hervortrete, daſs längere Anker nicht immer mehr gehalten werden als kürzere, füge ich noch zwei Versuchsreihen hinzu, bei deren ersten dieselben Anker durch einen $\frac{1}{2}''$ dicken und bei der zweiten durch einen $\frac{5}{16}''$ dicken Magneten gehalten werden:

III. Anziehung eines Magneten von $\frac{1}{2}''$ Durchmesser und 12″ Länge.

Anker No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
3	3,4	4,7	6,2	6,7	7	8	7,4	9,1	10.

IV. Anziehung eines Magneten von $\frac{5}{16}''$ Dicke und 12″ Länge.

Anker No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
3,2	3,5	4	4,9	5,3	4,7	5,4	5,7	6,2	6

Auch diese Magnete wurden magnetisirt durch dieselbe Spirale und durch einen Strom von 25° Ablenkung.

In der Reihe, wo der Magnet ½″ dick ist, zieht der Anker No. 7 mehr als der No. 8, und in der andern wird No. 5 mit gröſserer Kraft gehalten als No. 6, obgleich No. 5 nur 4″, dagegen No. 6 5¼″ lang ist. Ebenso ist No. 9 = 12⅔ und No. 10 = 16″ lang, aber No. 9 wird stärker angezogen als No. 10.

Wir sehen hieraus, daſs Anker von derselben Masse uns keine klare Anschauung über die Wirkung der verschiedenen Form derselben geben, da hier mit der Länge sich zugleich die Dicke ändern muſs. Wir können also aus den hier gemachten Beobachtungen keinen andern als den Schluſs ziehen:

» *Bei derselben Masse ist die Anziehung der Anker sehr verschieden und richtet sich sowohl nach deren Länge als nach ihrer Dicke.* «

Um also zu einer klaren Einsicht über das Verhältniſs der Anziehung zu gelangen, ist es nöthig, einfachere Fälle herbei zu führen. Dies geschieht dadurch, daſs wir einmal nur die Länge, das andere Mal die Dicke der Anker variiren lassen.

Einfluſs der Länge der Anker auf die Anziehung.

Um den Einfluſs der Länge der Anker zu untersuchen, habe ich Anker von 1″ Dicke, von 2″ bis 24″ Länge angewandt, und zwar habe ich sie zuerst ebenfalls anziehen lassen von einem Magneten, dessen Länge 12″ und dessen Durchmesser 1″ war. Ich erhielt folgende Resultate bei einer Stromstärke von 20° = *tg* = 3,639 und 336 Umwindungen des vorn beschriebenen Drahtes:

V.

Länge der Anker:	2″	3″	4″	5″	6″	9″	15″	18″	21″	24″
Anziehung:	1,23	1,73	2,38	3	3,27	4,43	4,89	5,18	6,34	5,96

Wir sehen aus dieser Versuchsreihe, daſs die Anziehung wächst mit der Länge der Anker bis auf den von 24″ Länge.

Leitete ich um den Magnet einen Strom von der Intensität 25°, *tg* = 4,663, so entstand folgende Reihe:

VI.

Länge der Anker:	2″	3″	4″	5″	6″	9″	15″	18″	21″	24″
Anziehung:	1,75	2,42	3,35	4,02	4,63	6,86	8,44	10,2	12	9,5.

Ein Strom von 31°, *tg* = 6,009, ergab folgendes Resultat:

VII.

Länge der Anker:	2″	3″	4″	5″	6″	9″	15″	18″	21″	24″
Anziehung:	2,43	3,65	4,83	6,2	6,8	11,25	12,9	13,6	16	13,4.

Ein Strom von 35°, *tg* = 7,002, zeigte folgende Anziehung:

VIII.

Länge der Anker:	2″	3″	4″	5″	6″	9″	15″	18″	21″	24″
Anziehung:	2,96	4,5	6,08	7,56	8,88	13,8	16,4	18,8	22	17,5.

Stellen wir diese Resultate zusammen, so erhalten wir:

VIII. b. Anziehung von Ankern von 1″ Durchmesser durch einen Magneten von 12″ Länge und 1″ Dicke.

Länge der Anker.	Stromstärke.			
	20°	25°	31°	35°
2″	1,23	1,75	2,43	2,96
3	1,73	2,42	3,65	4,5
4	2,38	3,35	4,83	6,08
5	3	4,02	6,2	7,35
6	3,27	4,63	6,8	8,88
9	4,43	6,86	11,25	13,8
15	4,89	8,44	12,9	16,4
18	5,18	10,2	13,6	18,8
21	6,34	12	16	22
24	5,96	9,5	13,4	17,5

Wir ersehen aus diesen Resultaten unzweideutig, daſs die Anziehung der Anker wächst mit der Länge derselben. Allein dieſs war immer nur der eine Fall, wo der Anker 1″ Durchmesser hatte, und zwar ebenso dick war als der Magnet selbst. Um nun zu untersuchen, ob auch unter andern Verhältnissen sich dasselbe Resultat herausstellen werde, habe ich noch eine Reihe von Ankern gewählt, welche $\frac{5}{16}$″ Durchmesser hatten und diese ganz unter denselben Verhältnissen, wie oben, anziehen lassen:

IX. Anziehung von Ankern von $\frac{5}{16}''$ Durchmesser, bewirkt durch einen Magneten von 12″ Länge und 1″ Dicke mit 336 Umwindungen.

Länge der Anker.	Stromstärke.			
	20°	25°	31°	35°
2″	1,7	2,56	3,57	4,36
3	2,86	3,66	5,4	6,2
4	3,39	4,72	7,2	7,74
5	3,88	5,36	7,8	8
6	4,91	6,09	8,24	9,2
9	6	7,3	9,38	10,14
12	6,52	8,7	9,84	10,8
15	5,9	7,8	9,3	9,9
18	6,32	8,67	9,5	10,5
21	6,3	7,98	9,2	10,3
24	6,32	7,98	9,4	10,5

Betrachten wir diese Reihen, so finden wir, daſs die Anziehung regelmäſsig wächst bis zu der Länge von 12″. Der Anker von 15″ Länge zeigt immer eine bedeutende Abnahme, während die folgenden alle ziemlich gleich viel ziehen, mehr als der von 15″, aber nicht mehr als der von 12″ Länge.

Lassen wir diese Abweichung des Ankers von 15″ auſser Acht, so finden wir hier:

» Die Anziehung hat ihr Maximum bei der Länge von 12″, und alle längern ziehen ziemlich ebenso viel, nehmen wenigstens entschieden nicht mehr an Anziehungskraft zu. «

Ich füge hier noch zwei Reihen hinzu, welche die Anziehung bei noch gröſserem Strome messen.

X. Anziehung von Ankern von $\frac{5}{16}''$ Durchmesser, bewirkt durch den 12″ langen, 1″ dicken Magneten bei den Stromstärken 39° und 45°.

Länge der Anker.	Stromstärke.	
	39°	45°
2″	5,54	7,86
3	8,8	10,3
4	8,8	10,26
5	8,9	10,2
6	9,81	10
9	10,35	11,1
12	10,77	11,7
15	10,8	11,8
18	11,7	11,9
21	11,2	11,8
24	11,25	11,9

Es findet sich hier bei der Ablenkung von 39° die Ausnahme, daſs das Maximum der Anziehung erst bei 18″ Länge eintritt; bei der andern Reihe jedoch findet schon wieder von 12″ an keine bedeutende Zunahme statt.

Auſserdem nun, daſs bei den Ankern von $\frac{5}{16}$″ Durchmesser bei einer bestimmten Länge ein Maximum der Anziehung eintritt, beobachten wir noch, daſs » eine Annäherung an das Maximum um so eher eintritt, je stärker der Strom ist. « — Bei der Stromstärke 31° ist das Maximum fast bei 9″ Länge vorhanden, ebenso bei 35°. Bei 39° wächst die Anziehung von 6″ Länge bis 18″ nicht um 2 Pfd., und bei 45° Ablenkung ist die Anziehung eines 3″ langen Ankers von der eines 21″ langen nur um 1,6 Pfd. verschieden, obgleich sie bei 3″ Länge schon 10,3 Pfd. beträgt.

Bei Ankern von noch geringerem Durchmesser tritt das Maximum noch eher ein. Aus beifolgenden Versuchsreihen von Ankern, deren Durchmesser $\frac{3}{16}$″ ist, ersieht man, daſs die Anziehung bei den verschiedenen Längen überhaupt nur sehr wenig zunimmt.

XI. Anziehung von Ankern von $\frac{3}{16}$″ Dicke, bewirkt durch den 12″ langen, 1″ dicken Magneten.

Länge der Anker.	Stromstärke.					
	20°	25°	31°	35°	39°	45°
2″	1,66	2,16	3,15	3,28	3,76	3,9
4	2,97	3,51	4,2	4,2	4,3	4,5
6	2,7	3,4	3,82	4,2	3,86	3,76
9	3,5	3,7	4,24	4,35	4,51	4,7
12	3,28	3,7	4,3	4,36	4,53	4,84

Dickere Anker, bei denen man zwar noch nicht vollständig das Maximum erkennt, weil nur Anker bis zu 12″ Länge angewandt wurden, zeigen jedoch deutlich schon eine Annäherung an das Maximum, indem sie bei zunehmender Länge immer weniger an Anziehung zunehmen. Ich erlaube mir zum Beweis hier noch eine Versuchsreihe der Anker von $\frac{3}{8}$″ Durchmesser anzuführen.

XII. Anziehung von Ankern von $\frac{3}{8}''$ Dicke, durch den Magneten 12″ lang, 1″ dick.

Länge der Anker.	Stromstärke.					
	20°	25°	31°	35°	39°	45°
2″	1,55	2,38	3,45	4,13	5,50	7,24
4	3,37	4,77	7,4	8,48	10,71	12,78
6	5,1	7,3	10	11,88	14,9	17,25
9	6,58	9,36	12,48	14,9	16,1	19,40
12	7,24	10,26	13,8	15,65	17,02	18,65

Diese Annäherung an das Maximum wird besonders klar, wenn wir das Verhältniſs der Anziehungen mit den Stromstärken vergleichen. Fände nämlich nicht eine solche Annäherung an das Maximum statt, so müſste ein constantes Verhältniſs hervortreten.

Nach Hrn. Jacobi nämlich »*verhält sich die Anziehung zweier geradliniger Elektromagnete oder eines Elektromagneten und eines Ankers (was unser Fall ist) wie die Quadrate der magnetisirenden Ströme* [1].«

Betrachten wir nun die gefundenen Resultate.

Der Anker von 2″ Länge und $\frac{5}{16}''$ Durchmesser wird angezogen,

XIII.

bei den Strömen:	20°	25°	31°	35°	39°	45°
denen die Tangenten entsprechen:	3,639	4,663	6,009	7,002	8,098	10,
mit folgenden Kräften in Pfd.:	1,7	2,56	3,57	4,36	5,54	7,86

Die beiden ersten Stromstärken werden bestimmt durch $tg = 3{,}639$ und $tg = 4{,}663$. Dies ist nahezu das Verhältniſs 4 : 5 und die Quadrate 16 : 25; die Anziehungen sind aber 17 : 25, oder genauer 170 : 256.

Die zwei folgenden Tangenten verhalten sich wie 6 : 7, ihre Quadrate wie 36 : 49; die dazu gehörigen Anziehungen sind 36 : 44.

Die beiden folgenden Quadrate der Tangenten sind 64 : 100, die dazu gehörigen Anziehungen 55 : 78.

Für diese Fälle ist das obige Gesetz noch ziemlich richtig, und man könnte die vorhandenen Abweichungen viel-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 47, S. 409.

leicht noch dem Mangel der Versuche überhaupt zuzurechnen geneigt seyn. Ich bemerke nur, daſs das vorhandene Verhältniſs immer etwas zu eng ist. Alle nicht bei zu hohen Stromstärken oder zu groſser Länge gewählten Zahlen liefern dasselbe.

Allein betrachten wir nun die Anziehung eines Ankers, wenn das vorher besprochene Maximum annäherungsweise eintritt. Nehmen wir z. B. den Anker von $\frac{5}{16}$" Durchmesser und 3" Länge, so verhalten sich die angezogenen Gewichte bei den Stromstärken 39° und 45° wie 8,8 : 10,3, während sich die Quadrate der Tangenten verhalten wie 64 : 100. — Bei demselben Anker von 6" Länge sind die angezogenen Gewichte 9,8 : 10, während die Tangenten doch auch in dem Verhältniſs von 64 : 100 stehen.

Nehmen wir noch einen andern Anker! Der Anker von $\frac{3}{8}$" Durchmesser und 4" Länge wird bei den Strömen 35° und 39° (= *tg* 7 und *tg* 8) mit 8,48 Pfd. und 10,71 Pfd. angezogen. Die Quadrate der *tg* sind 49 : 64 und die angezogenen Gewichte 8,48 : 10,71, was gleich ist 49 : 63.

Während wir auch hier das Gesetz sich bestätigen sehen, stimmt es bei demselben Anker von 12" Länge durchaus nicht; er wird bei denselben Strömen angezogen von 15,65 Pfd. und 17,02 Pfd. Es paſst hier nicht einmal das Verhältniſs der einfachen Tangenten 7 : 8, sondern auch dieses ist noch zu weit.

Bei einem Anker von 4" Länge aber 1" Durchmesser, bei den Strömen von 31° und 45° = *tg* 6,009 und *tg* 10, deren Quadrate 36 : 100 ist, und das Verhältniſs der anziehenden Kräfte 4,83 : 11,04, sehen wir auch annäherungsweise die Richtigkeit des Gesetzes; jedoch die anziehenden Kräfte bei einer Länge der Anker von 9" verhalten sich = 11,25 : 20. Hier ist das Verhältniſs = 56,15 : 100, also keinesweges mehr den Anforderungen entsprechend.

Bei Ankern von geringerem Durchmesser tritt dieses Miſsverhältniſs schon bei geringerer Länge ein. Ich mache nur darauf aufmerksam, daſs bei dem Anker von 4" Länge und $\frac{3}{8}$" Durchmesser bei den Strömen 31° und 45°, das

Verhältniſs der Anziehung wie 37 : 64, und bei einer Länge von 9″ wie 65 : 100 ist, während doch die Quadrate der Tangenten = 36 : 100 sind.

Was also den Einfluſs der Länge der Anker auf die Anziehung anbetrifft, so haben wir gefunden:

1) *»Die Anziehung nimmt mit der Länge der Anker zu.«*
2) *»Diese Zunahme der Anziehung geht nur bis zu einer gewissen Gränze gleichmäſsig fort, und nähert sich dann einem Maximum, indem es immer weniger zunimmt, bis dieses Maximum selbst eintritt.«*
3) *»Dieser Punkt, wo die Anziehung anfängt sich dem Maximo zu nähern, tritt um so eher ein, je stärker der Strom und je dünner der Anker ist.«*

Aus diesem letzten Satze ergiebt sich, wie die vorn angeführten Beispiele bewiesen haben, daſs das von Herrn Jacobi aufgestellte Gesetz nur seine Anwendung findet, bei einer bestimmten Form der Anker und bei gewissen Gränzen der Stromstärke. Eine Untersuchung über die Anziehung der Elektromagnete in Entfernung würde vielleicht näheren Aufschluſs geben, warum die von Hrn. Jacobi in dieser Beziehung angestellten Versuche so genaue Resultate gegeben haben, da er diese Abreiſsversuche nicht in unmittelbarer Berührung der Eisenflächen, sondern bei einem dazwischen gelegten Holz von $\frac{1}{4}$″ Dicke gemacht hat; denn es ist nicht unwahrscheinlich, daſs die Wirkung eines starken Stromes bei derselben Entfernung von Magneten *»im Verhältniſs«* gröſser ist, als die eines schwächern. Fände sich dieſs, so würden gewiſs für das Gesetz günstigere Resultate bei einer bestimmten Entfernung vom Magnet (z. B. $\frac{1}{4}$″) eintreten.

Für die Anziehung in unmittelbarer Berührung müssen wir sagen:

»Das von Hrn. Jacobi aufgestellte allgemeine Gesetz, daſs sich die Anziehung eines Elektromagnets und eines Ankers verhalte wie die Quadrate der magnetisirenden Ströme, ist nur in sofern *annäherungsweise* wahr, als bestimmte, dazu passende Anker gewählt werden.«

Dicke der Anker.

Wir haben bisher noch nicht die Anziehungen der Anker von 1″ Durchmesser mit denen von $\frac{5}{16}''$ und $\frac{3}{16}''$ verglichen. Da alle von denselben Magneten und überhaupt bei sonst gleichen Umständen angezogen wurden, so muſs uns ein Vergleich dieser Anziehungen von Ankern von verschiedenem Durchmesser auf den Einfluſs der Dicke der Anker aufmerksam machen.

Ein Anker, 6″ lang und 1″ Durchmesser, wird bei einer Stromstärke von 20° Ablenkung mit 3,27 Pfd. angezogen; dagegen wird der Anker von derselben Länge, aber $\frac{5}{16}''$ Durchmesser, mit 4,91 Pfd. gehalten.

Bei einer Stromstärke von 25° ist die Anziehung des Ankers von 1″ Durchmesser 6,8 Pfd. und dessen von $\frac{5}{16}''$ = 8,24 Pfd.

Wir sehen also hier das auffallende Resultat:

»Ein Anker von derselben Länge und viel geringerem Durchmesser wird mit gröſserer Kraft angezogen als ein stärkerer.«

Während der stärkere 44 Lth. wiegt, wiegt der von $\frac{5}{16}''$ Durchmesser nur $3\frac{15}{16}$ Lth.

Nehmen wir jedoch aus unserer Reihe die beiden 9 zölligen Anker bei einer Stromstärke von 31°, so sehen wir:

der Anker von 1″ Durchmesser zieht 11,25 Pfd.
dagegen der Anker von $\frac{5}{16}''$ - - 9,38 -

während bei der Stromstärke von 20° noch die Anziehung folgende ist:

Anker 9″ lang 1″ dick = 4,43 Pfd.
Anker 9″ - $\frac{5}{16}''$ - = 6 -

So sehen wir, daſs bei stärkeren Strömen das Maximum der Anziehung sich wieder zu den dickern Ankern wendet, und ein Blick auf die Tabellen (VIII b, IX, X) zeigt, daſs dieſs um so eher geschehe, je länger der Anker ist.

Eine Betrachtung der Resultate der Anker von $\frac{3}{16}''$ Dicke zeigt, daſs die Anziehung nicht mit der Abnahme des Durchmessers zunehme, indem hier wieder überall geringere Anzie-

ziehung stattfindet als bei dem Anker von $\frac{5}{16}$″ Durchmesser, und wir werden veranlaſst zu fragen:

»*Welche Dicke muſs der Anker haben, um bei derselben Länge das Maximum der Anziehung zu üben?*

Die Beantwortung dieser Frage zwang mich, eine groſse Anzahl von Versuchsreihen anzustellen. — Wenn es sich darum handelte, wie sich die anziehenden Kräfte verhielten bei verschiedenem Durchmesser, und wo das Maximum der Anziehung sey, so war es nöthig, Anker von immer geringer werdenden Durchmesser anzuwenden. Ich habe Anker benutzt von folgendem Durchmesser: 1″, $\frac{12}{16}$″, $\frac{11}{16}$″, $\frac{10}{16}$″, $\frac{9}{16}$″, $\frac{8}{16}$″, $\frac{6}{16}$″, $\frac{5}{16}$″, $\frac{3}{16}$″, $\frac{2}{16}$″, $\frac{1}{16}$″; und diese habe ich angewandt in den Längen: 2″, 4″, 6″, 9″, 12″.

Und da wir schon den verschiedenen Einfluſs der Stromstärke sahen, so habe ich obige Anker anziehen lassen bei folgenden Stromstärken: 20°, 25°, 31°, 35°, 39°, 45°.

Die Versuche sind folgende *mit einem* 12″ *langen* 1″ *dicken Magnet:*

XIV. Anziehung der Anker von 2″ Länge, bei verschiedener Stromstärke und verschiedener Dicke der Anker.

Stromstärke.	Durchmesser der Anker.								
	1″	$\frac{11}{16}$″	$\frac{9}{16}$″	$\frac{8}{16}$″	$\frac{6}{16}$″	$\frac{5}{16}$″	$\frac{3}{16}$″	$\frac{2}{16}$″	$\frac{1}{16}$″
20° *tg* 3,639	1,25	1,22	1,35	1,45	1,55	1,7	1,66	1	0,41
25° *tg* 4,663	1,75	1,83	2,04	2,12	2,38	2,56	2,16	2,1	0,4
31° *tg* 6,009	2,43	2,75	2,97	3,1	3,45	3,57	3,15	2,12	0,44
35° *tg* 7,002	2,96	3	3,51	3,81	4,13	4,36	3,28	2,03	0,42
39° *tg* 8,098	3,63	4,08	4,38	4,52	5,50	5,54	3,76	2,98	0,47
45° *tg* 10	4,68	5,22	5,8	6,32	7,24	6,86	3,9	2,66	0,5

Betrachten wir diese Resultate, so finden wir, daſs bei der Stromstärke von 20° das Maximum der Anziehung bei dem Durchmesser $\frac{5}{16}$″ stattfindet und daſs $\frac{3}{16}$″ noch mit gröſserer Kraft angezogen wird als alle von gröſserem Durchmesser. Bei der Stromstärke von 25° Ablenkung ist zwar ebenfalls das Maximum der Anziehung noch bei dem Anker von $\frac{5}{16}$″ Durchmesser, aber der von $\frac{3}{16}$″ hat nicht mehr gröſsere Anziehung als alle anderen, sondern correspondirt mit dem von $\frac{8}{16}$″. Dasselbe ist der Fall bei

31° Stromstärke. Bei 35° entspricht der Anker von $\frac{3}{16}$" dem von $\frac{11}{16}$", und man ersieht daraus, daſs, wenn dieſs Wachsen zu Gunsten der stärkern Anker so fortgeht mit der Zunahme der Stromstärke, das Maximum nicht bei dem Anker von $\frac{5}{16}$" Durchmesser bleiben kann. Wirklich ist bei 39° ziemlich dieselbe Anziehung bei $\frac{3}{16}$" und 1" Dicke, und die Anker $\frac{5}{16}$" und $\frac{6}{16}$" stehen gleich. Bei 45° Stromstärke geht endlich das Maximum zu dem Anker von $\frac{6}{16}$" über, und der Anker von 1" Durchmesser übertrifft den von $\frac{3}{16}$" um 1,5 Pfd.

Betrachten wir jetzt die Anziehung der Anker von 4" Länge ganz unter denselben Verhältnissen wie die vorigen:

XV. Anziehung der Anker von 4" Länge.

Stromstärke.	Durchmesser der Anker.							
	1"	$\frac{11}{16}$"	$\frac{8}{16}$"	$\frac{6}{16}$"	$\frac{5}{16}$"	$\frac{3}{16}$"	$\frac{2}{16}$"	$\frac{1}{16}$"
20°	2,38	3,15	3,47	3,37	3,3	2,97	1,92	0,37
25	3,35	4,59	4,92	4,77	4,72	3,51	2,28	0,34
31	4,83	6,08	7,57	7,4	7,24	4,2	2,58	0,39
35	6,08	7,12	8,98	8,48	7,74	4,2	2,8	0,4
39	7,54	8,3	11,37	10,71	8,40	4,3	2,88	0,39
45	11,04	12,93	15,3	12,78	10,56	4,5	3,12	0,4

Wir finden ganz ähnliche Resultate wie bei den vorigen Reihen, es bewirkt die Zunahme der Länge der Anker ungefähr dasselbe wie die gröſsere Stromesintensität. Hier ist das Maximum der Anziehung gleich Anfangs bei dem Anker von $\frac{8}{16}$" Durchmesser, und der von $\frac{3}{16}$" correspondirt schon jetzt mit dem von 1" Durchmesser. Wir finden wieder eine Zunahme zu Gunsten der stärkeren Anker, und bei 45° Ablenkung zieht der Anker von 1" Durchmesser $\frac{1}{2}$ Pfd. mehr als der von $\frac{5}{16}$".

XVI. Anziehung der Anker von 6" Länge.

Stromstärke.	Durchmesser der Anker.											
	2"	$1\frac{1}{2}$"	1"	$\frac{12}{16}$"	$\frac{11}{16}$"	$\frac{9}{16}$"	$\frac{8}{16}$"	$\frac{6}{16}$"	$\frac{5}{16}$"	$\frac{3}{16}$"	$\frac{2}{16}$"	$\frac{1}{16}$"
20°	4,4	3,7	3,27	3,9	4,2	4,41	4,76	5,1	4,91	2,7	2,17	0,36
25			4,83	5,53	6,22	6,44	7,14	7,3	6,09	3,4	2,2	0,35
31			6,8	8,08	9,08	9,7	10,36	10	8,24	3,82	2,4	0,39
35			8,88	10,29	11,22	11,73	12,54	11,88	9,2	4,1	2,86	0,37
39			9,9	12,86	13,86	15,20	16,20	14,9	9,81	3,86	2,85	0,39
45	20	16,95	13,32	16,2	18,5	21,3	20	17,25	10,14	3,76	2,78	0,46

Wir finden hier das Maximum der Anziehung von der Dicke von $\frac{6}{16}''$ mit zunehmender Stromstärke bis auf $\frac{9}{16}''$ kommen. Bei 39° ist die Anziehung des Ankers von $\frac{5}{16}''$ Durchmesser gleich der des Ankers von 1″, und bei 45° zieht der von 1″ 3,18 Pfd. mehr als jener.

Betrachten wir nun noch die Werthe, welche sich ergeben bei Ankern von 9″ und von 12″ Länge:

XVII. Anziehung der Anker von 9″ Länge.

Strom-stärke.	Durchmesser der Anker.								
	1″	$\frac{12}{16}''$	$\frac{10}{16}''$	$\frac{9}{16}''$	$\frac{8}{16}''$	$\frac{6}{16}''$	$\frac{5}{16}''$	$\frac{3}{16}''$	$\frac{2}{16}''$
20°	4,43	4,87	5,46	5,6	6,78	6,58	6	3,5	2,36
25	6,86	7,14	7,96	9,04	9,62	9,36	7,14	3,71	2,54
31	11,25	11,58	12,84	13,56	13,68	12,48	9,38	4,24	2,66
35	13,8	15,5	17,82	19,05	18,95	14,9	10,14	4,35	2,84
39	18,2	19,3	20,65	21,95	21,10	16,1	10,35	4,51	2,76
45	20,05	23,5	25,5	28,8	25,55	19,4	11,07	4,77	2,76

XVIII. Anziehung der Anker von 12″ Länge.

Stromstärke.	Durchmesser der Anker.						
	$\frac{12}{16}''$	$\frac{10}{16}''$	$\frac{8}{16}''$	$\frac{6}{16}''$	$\frac{5}{16}''$	$\frac{3}{16}''$	$\frac{2}{16}''$
20°	4,69	5,8	6,82	7,24	6,52	3,28	2,02
25	8,6	9,33	10,83	10,26	8,54	3,75	2,5
31	12	14,76	16,15	13,8	9,84	4,3	2,65
35	18,3	19,2	19,6	15,65	10,8	4,36	2,81
39	19,75	22,8	24,8	17,02	10,77	4,54	2,65
45	28,87	33,41	27,5	18,65	11,73	4,84	2,94

Bei den 9″ langen Ankern überschreitet, wie bei denen von 6″ Länge, das Maximum nicht die Dicke des Ankers von $\frac{9}{16}''$; aber schon von 31° ab zieht der Anker von 1″ Durchmesser mehr als der von $\frac{5}{16}''$, und von 39° an mehr als der von $\frac{6}{16}''$ Durchmesser.

Bei der Länge des Ankers von 12″ endlich geht das Maximum von $\frac{6}{16}''$ bis auf den von $\frac{10}{16}''$ Durchmesser, und wir sehen auch hier, daſs bei noch gröſserer Intensität sich das Maximum noch weiter zu den dickern Ankern wenden würde; denn es stehen fast die von $\frac{12}{16}''$ und $\frac{8}{16}''$ Dicke gleich. Die Anker von $\frac{5}{16}''$, wie die von noch geringerem Durchmesser, bleiben weit hinter den andern zurück, da

sich hier, wie schon früher nachgewiesen, das Maximum der Anziehung überhaupt eingestellt hat, dem sie sich durch ganz allmäliges Zunehmen immer mehr genähert haben.

Der Anker von $\frac{2}{16}''$ Durchmesser nimmt im Ganzen wenig zu und hat sein Maximum bei 4″ Länge und der Stromesintensität von 45°, wo er 3,12 Pfd. zieht. Der Anker von $\frac{1}{16}''$ Durchmesser zeigt bei 2″ Länge und der Stromstärke 20″ dieselbe Anziehung wie bei 6″ Länge und 45° Stromstärke, immer um $\frac{1}{2}$ Pfd. herum.

Alle diese Untersuchungen sind angestellt mit einem Magneten, dessen Durchmesser 1″ und dessen Länge 12″. Es war also mit Ausnahme der beiden Fälle in der Versuchsreihe XVI keiner der Anker stärker als der Magnet, und unter diesen Bedingungen haben wir nun gefunden:

1) *»Anker, welche dünner sind als der Magnet, nehmen mit der Abnahme ihres Durchmessers bis zu einer bestimmten Dicke an Anziehungskraft zu.«*

2) *»Stellen wir die Durchmesser der Anker als Abscissen und die anziehenden Kräfte als Ordinaten dar, so entstehen Kurven, deren Maximum sich um so mehr zu den dünnern Ankern neigt, je kürzer diese sind und je geringer der Strom ist.«*

3) *»Das Maximum nähert sich um so mehr dem dickern Anker, je stärker der Strom wird und je länger der Anker, d. h. je gröſsere Masse derselbe hat bei gleichem Durchmesser.«*

Wir sehen hieraus, daſs es für die Praxis von Wichtigkeit ist, welchen Durchmesser der Anker bei bestimmter Länge hat, um das Maximum der Anziehung zu erhalten. — Es wäre z. B. ein Fehler, wenn man, um einen cylindrischen Anker von 4″ Länge von einem 1″ dicken Magnet anziehen zu lassen, jenen von 1″ Durchmesser nähme. Man hätte fast nur die Hälfte der Kraft als bei einem cylindrischen Anker von $\frac{3}{8}''$ Durchmesser.

Es folgt ferner daraus, *daſs, wenn man von der Anziehung, die ein Magnet geübt hat, eine klare Vorstellung haben will, angegeben seyn muſs, welche Form der Anker hatte,*

den er angezogen hat; denn derselbe Magnet kann bei derselben Länge, demselben Durchmesser und derselben magnetisirenden Kraft das eine Mal 8 bis 10 Mal so viel ziehen als ein anderes Mal. Nehme ich z. B. einen Anker von 2″ Länge und 1″ Durchmesser, wird dieser von einem Magneten von 12″ Länge und 1″ Durchmesser mit 336 Umwindungen bei einer Stromstärke von 39° Ablenkung mit einer Kraft von 3,63 Pfd. gehalten, so wird dagegen ein Anker von 12″ Länge und nur ½″ Durchmesser mit 24,8 Pfd. angezogen.

Hr. Dal Negro sagt [1]): »Die Tragkraft der Hufeisen wächst mit der Masse derselben, ferner *mit dem Gewicht der Anker* und auch mit der Form der Fläche, mit der diese das Hufeisen berühren.«

Wie sich die Sache bei Hufeisen-Magneten verhält, habe ich nicht untersucht, allein was den Einfluſs des Gewichtes bei geradlinigen Magneten anbetrifft, so haben wir jetzt vielfach gesehen, daſs man in Bezug auf diese mit demselben Recht das Gegentheil von dem aufstellen kann, was Hr. Dal Negro über jene sagt, wenn nicht noch andere Bestimmungen hinzukommen. — Ich sage mit demselben Rechte, denn es ist auſser Zweifel, daſs auch das Gewicht der Anker unter den geeigneten Verhältnissen gröſsere Anziehung bewirkt, wie wir das später an Versuchsreihen noch deutlicher sehen werden.

Ich erlaube mir, hier noch einmal darauf aufmerksam zu machen, wie verschiedene Verhältnisse bei derselben Zunahme der Stromstärke in Bezug auf die Anziehung sich darbieten, wenn wir Anker von verschiedener Dicke nehmen.

Wählen wir z. B. (wir könnten eben so gut eine andere Reihe nehmen) die Anker von 12″ Länge bei den Strömen 39° und 45° Ablenkung; die Quadrate ihrer Tangenten sind 16:25. Wir haben dann folgende Verhältnisse:

1) Poggendorff's Annal. Bd. 29, S. 472.

Durchmesser der Anker.	Verhältniſs der Anziehung.
$\frac{3}{4}''$	198 : 289
$\frac{5}{8}$	228 : 334
$\frac{1}{2}$	248 : 275
$\frac{3}{8}$	17 : 19
$\frac{5}{16}$	108 : 117
$\frac{3}{16}$	45 : 48
$\frac{1}{8}$	26 : 29

Nehmen wir das vorn ausgesprochene Gesetz, welches sich in 30 Versuchsreihen bestätigt, als wahr an, »daſs mit der Zunahme der Stromstärke das Maximum der Anziehung nicht bei dem Anker von derselben Dicke bleibe,« daſs also hier bei dem Anker von $\frac{1}{2}''$ Durchmesser bei einer Stromstärke von 39° das Maximum der Anziehung ist, dagegen bei 45° Ablenkung bei dem Anker von $\frac{5}{8}''$ Durchmesser, so folgt daraus ganz klar, daſs das Gesetz:

»die Anziehung verhalte sich wie die Quadrate der Ströme,« nicht richtig seyn kann. Denn wäre das Verhältniſs 228:334 das richtige, so müſste das mit dem Anker von $\frac{1}{2}''$ Durchmesser 248 : 275 unbedingt zu eng seyn, und wäre das Letztere richtig, so wäre das Erstere ohne Frage zu weit.

Einfluſs der Dicke der Anker bei verschiedener Dicke der Magnete.

Alle bisherigen Versuche sind mit einem und demselben Magnete angestellt.

Es fragt sich: »Wie verhält sich die Anziehung der Anker bei verschiedener Dicke der Magnete?«

Die HH. Lenz und Jacobi haben durch Messen des Inductionsstromes und den Schluſs, daſs der erregte Magnetismus proportional sey dem durch Abreiſsen der Anker erregten Inductionsstrom [1]), gefunden:

»Bei massiven Eisencylindern von gleicher Länge und von mehr als $\frac{1}{3}''$ Durchmesser sind die durch galvanische Ströme von gleicher Stärke und durch Spiralen von glei-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 47, S. 230.

cher Anzahl Windungen ertheilten Magnetismen den Durchmessern dieser Cylinder proportional« [1]).

Hr. Jacobi schlieſst daraus, daſs

»die Tragkräfte dieser Cylinder sich ebenfalls wie die Durchmesser verhalten werden« [2]).

Nimmt man diesen Satz als wahr an, so kann man schon im Voraus sagen, welches die Anziehung eines und desselben Ankers seyn müsse, wenn man Magnete von verschiedener Dicke nimmt.

Die vorhergehenden Versuche aber, welche zeigten, daſs *Anker* von geringerer Dicke mehr ziehen als stärkere, lieſsen mich an der Wahrheit dieses Satzes zweifeln. Ich habe daher 2 Magnete, einen von $\frac{1}{2}''$ und einen von $\frac{5}{16}''$ Durchmesser und 12″ Länge angewandt, und zwar habe ich beide in eine Hülse von Holz gesteckt, deren Durchmesser 1″ war, damit ich über diese nun die früheren Spiralen so stecken konnte, daſs die Magnete gehörig in der Mitte stehen.

XIX. Anziehung eines Magneten 12″ lang $\frac{1}{2}''$ dick bei einer Stromstärke 20°.

Anker.	2″ lang.	4″ lang.	6″ lang.	9″ lang.	12″ lang.
1″ dick.	2,44	4,4	5,42	6,62	
$\frac{3}{4}$ -			4,76	5,58	5,92
$\frac{11}{16}$ -	2	3,37	4,98		
$\frac{5}{8}$ -				5,32	5,92
$\frac{9}{16}$ -	2		4,85	5,38	
$\frac{1}{2}$ -	1,88	3,69	4,74	5,32	
$\frac{3}{8}$ -	1,91	3,46	4,8	5,6	6
$\frac{5}{16}$ -	1,84	3,5	4,5	5	5,1
$\frac{3}{16}$ -	1,72	3,07	2,9	3,43	3,4
$\frac{1}{8}$ -	0,95	2,09	2,22	2,41	2,44

Vergleichen wir diese Resultate mit denen, wo der Magnet 1″ Durchmesser hatte (No. XIV, XV, XVI, XVII, XVIII), so finden wir die merkwürdige Erscheinung:

»die meisten Anker, welche stärker sind als der Magnet, werden mit gröſserer Kraft von dem schwächeren Magnete angezogen.«

1) Poggendorff's Annal. Bd. 61, S. 262.

2) Poggendorff's Annal. Bd. 61, S. 264.

Dieſs tritt um so deutlicher hervor, je gröſser die Masse der Anker wird.

XX. Anziehung eines Magneten 12″ lang $\frac{1}{2}$″ dick, bei der Stromstärke 45°.

Anker.	2″ lang.	4″ lang.	6″ lang.	9″ lang.	12″ lang.
1″ dick.	9,04	13,98	16,55	19,6	20,4
$\frac{3}{4}$ -			14,5	17,8	18,4
$\frac{5}{8}$ -				17,22	17,25
$\frac{1}{2}$ -	7,44	12,39	14,85	17,32	
$\frac{3}{8}$ -	7,35	11,59	14,4	15,32	17,05
$\frac{5}{16}$ -	7,57	9,87	10,69	11,07	11,85
$\frac{3}{16}$ -	4,19	4,21	4,75	4,98	
$\frac{1}{8}$ -	2,75	3,3	3,07	2,95	

Vergleichen wir diese Reihen mit denen bei einem 1″ starken Magnet, so finden wir, daſs die längeren Anker (also die von gröſserer Masse) mit gröſserer Kraft von dem stärkern Magneten angezogen werden; daſs ferner auch bei kürzern Ankern diejenigen mehr von den starken Magneten gehalten werden, in deren Nähe das Maximum der Anziehung überhaupt ist, wogegen die stärksten Anker wieder mehr von dem schwächern Magneten gehalten werden.

Aehnliche Resultate erhalten wir bei der Anziehung des Magneten von $\frac{5}{16}$″ Dicke. Ich habe ihn ebenfalls angewandt bei einem Strom von 20° und 45° Ablenkung.

XXI. Anziehung eines Magneten von 12″ Länge und $\frac{5}{16}$″ Dicke.

a) Bei der Stromstärke 20°.

Anker.	2″ lang.	4″ lang.	4″ lang.	9″ lang.	12″ lang.
1″ dick.	2,88	4,25	4,88	5,28	6,94
$\frac{3}{4}$ -			4,08	4,51	5
$\frac{5}{8}$ -	2,47	3,89	4,3	4,47	4,45
$\frac{1}{2}$ -	2,39	3,68	4,02	4,72	4,7
$\frac{3}{8}$ -	2,02	3,38	3,81	4,3	4,4
$\frac{5}{16}$ -	2,05	3,26	3,58	3,34	
$\frac{3}{16}$ -	1,76	2,72	2,78	3,21	3,16
$\frac{1}{8}$ -	1,27	2,15	2,07	2,18	2,27

XXII. b) Bei der Stromstärke 45°.

Anker.	2″ lang.	4″ lang.	6″ lang.	9″ lang.	12″ lang.
1″ dick.	5,42	6,88	7,52	7,79	6,94
$\frac{3}{4}$ -			6,41	7,5	7,1
$\frac{5}{8}$ -				7,26	7,35
$\frac{1}{2}$ -	4,3	6,15	6,56	6,93	7
$\frac{3}{8}$ -	3,94	5,17	6,09	6,6	6,64
$\frac{5}{16}$ -	3,19	5,38	5,78	6,1	

Diese Versuche widersprechen den von HH. **Lenz** und **Jacobi** aufgestellten Sätzen direkt. Nicht allein, daſs das Verhältniſs zwischen der Anziehung und dem Durchmesser des Magneten annäherungsweise nicht richtig ist, sondern es sind viele Reihen vorhanden, wo gerade das Umgekehrte stattfindet. Ich erlaube mir hier, nur die Versuchsreihen der 3 verschiedenen Magnete von 1", $\frac{1}{2}$" und $\frac{5}{16}$" Durchmesser, bei der Stromstärke 20° mit einem Anker von 1" Dicke angestellt, aufzuführen:

XXIII.

Anker.	Magnete		
	1" dick.	$\frac{1}{2}$" dick.	$\frac{5}{16}$" dick.
2" lang.	1,23	2,44	2,88
4 -	2,38	4,4	4,25
6 -	3,27	5,42	4,88
9 -	4,43	6,62	5,28
12 -		7,74	6,94

Wir sehen hieraus: *»die Anziehung der Magnete verhält sich keinesweges wie ihre Durchmesser.«* Wir können unter Umständen sogar das Gegentheil behaupten. Ein halb so dicker Anker zieht doppelt so viel als der andere. Man nehme nur die erste Reihe. Dort verhält sich die Anziehung des 1" dicken Magneten zu dem von $\frac{1}{2}$" Durchmesser wie 1,23 Pfd. : 2,44 Pfd.

Wenn nun die HH. **Lenz** und **Jacobi** eine vollkommene Proportionalität des Inductionsstromes mit dem Durchmesser der Anker fanden, denn dieſs haben sie ja nur direkt gemessen, so sehen wir daraus, daſs die bei den Versuchen gemachte *Annahme:*

»die Anziehung verhalte sich wie der durch Abreiſsen der Anker erregte Inductionsstrom,« nicht richtig seyn könne.

Vergleichen wir die anziehenden Kräfte in Bezug auf die Stromstärke, die auf den Magnet wirkt, so finden wir, daſs, während bei dem stärksten Magneten die Anziehung mit der Stromstärke bedeutend wächst, dieſs nicht in demselben Maaſse bei den schwächeren Magneten geschieht, woher denn natürlich bei wachsender Stromstärke das

Maximum der Anziehung zu dem stärksten Magneten kommen muſs.

Wir sehen hier bei den Magneten eine den Ankern analoge Erscheinung und finden also:

»*Bei zunehmender Stromstärke wendet sich das Maximum der Anziehung zu den dickeren Eisencylindern, mögen diese Magnet oder Anker seyn.*«

Um zu zeigen, daſs die Zunahme der Masse der Anker bei gleichem Magnet auch eine gröſsere Anziehung bewirke, habe ich noch 2 Anker angewandt, welche $1\frac{1}{2}''$ und 2" Dicke und 6" Länge haben. Es ergab sich:

XXIV. Anziehung der Anker 2" und $1\frac{1}{2}''$ dick und 6" lang bei 20° Stromstärke.

Magnete.	Anker		
	2" dick.	$1\frac{1}{2}''$ dick.	1" dick.
1" dick.	4,4	3,7	3,27
$\frac{1}{2}$ -	8,5	6,36	5,42
$\frac{5}{16}$ -	5,6	5,36	4,88

XXV. Anziehung der Anker 2" und $1\frac{1}{2}''$ dick und 6" lang bei der Stromstärke 45°.

Magnete.	Anker		
	2" dick.	$1\frac{1}{2}''$ dick.	1" dick.
1" dick.	20	16,95	13,32
$\frac{1}{2}$ -	17,92	17,35	16,35
$\frac{5}{16}$ -	7,24	6,58	7,52

Wir sehen, wie die Anker von gröſserer Masse in den meisten Fällen mehr ziehen als die dünneren, ferner auch, wie bei geringerer Stromstärke dünnere Magnete auch hier eine gröſsere Anziehung äuſsern als dicke, und endlich daſs mit Zunahme der Stromstärke das Maximum der Anziehung zu den dicken Magneten übergeht. Aus den Versuchsreihen dieses Kapitels ist bei einem Vergleich der Schwere der Anker mit der des Magneten deutlich zu ersehen, daſs der neuerdings von Hrn. Barral aufgestellte Satz (*Comptes rendus T. XXV*, p. 757): »*das Maximum der Anziehung findet statt, wenn der Anker dieselbe Schwere hat als der*

Magnet,« nicht begründet ist. Es beweisen dieſs besonders die Reihen in No. XXI, XXII, XXIII; denn obgleich in No. XXIII der $\frac{5}{16}$" dicke Magnet, welcher 12" lang ist, bei weitem von geringerem Gewicht ist als der 9" lange und 1" dicke Anker, so zieht dieser Anker doch mehr als alle kürzeren, also auch mehr als der 4" und 2" lange, zwischen welchen beiden die Schwere des Magneten liegt. Derselbe Beweis wird auch durch die Versuchsreihe IV, V, VI, VII geliefert.

Um endlich zu beweisen, daſs der Satz:

»Anker, welche dünner sind als der Magnet, nehmen mit der Abnahme ihres Durchmessers bis zu einer bestimmten Dicke an Anziehungskraft zu,« (S. 484 No. 1)

nicht allein bis zu einem 1" dicken Magneten, sondern auch für noch viel stärkere gelte, habe ich mich eines Magneten von 12" Länge und $1\frac{3}{4}$" Durchmesser bedient. — Lieſs ich durch diesen Magneten ebenfalls die früheren Anker von 6" Länge und 2" bis $\frac{1}{16}$" Durchmesser anziehen, so erhielt ich folgende Resultate.

Ich habe diesen diejenigen mit dem Magnet von 1" Dicke, des leichtern Vergleichs wegen, beigefügt:

XXVI. Anziehung eines Magneten 12" lang $1\frac{3}{4}$" dick.

	Magnet $1\frac{3}{4}$" dick.	Magnet 1" dick.
Anker 2" dick.	3,53	
- $1\frac{1}{2}$ -	3,8	
- 1 -	4,56	4,83
- $\frac{3}{4}$ -	5,5	5,53
- $\frac{11}{16}$ -	6,34	6,22
- $\frac{9}{16}$ -	7,24	6,44
- $\frac{1}{2}$ -	7,32	7,14
- $\frac{3}{8}$ -	7,82	7,3
- $\frac{5}{16}$ -	5,6	6,09
- $\frac{3}{16}$ -	3,18	3,4
- $\frac{1}{8}$ -	2,1	2,2
- $\frac{1}{16}$ -	0,4	0,35

Obgleich diese Versuchsreihen bei derselben Stromstärke angestellt sind, so können wir die des $1\frac{3}{4}$" starken Magneten und die des 1" starken in Bezug auf die Gröſse der einzelnen Werthe doch nicht genau mit einander vergleichen, da die Spirale bei dem $1\frac{3}{4}$" dicken eine andere war, und

auch eine andere Anordnung um den Magneten stattfand, als bei den Versuchen mit dünneren Magneten.

Wir sehen aber daraus, daſs bei dickeren Magneten das Maximum der Anziehung bei derselben Dicke der Anker bleibt und nicht etwa zu dickeren Ankern übergeht, daſs also überhaupt, wenn ungefähr dieselbe Anziehung stattfindet, die Dicke des Magneten die früheren Sätze über das Maximum der Anziehung nicht verändert.

Anziehung der Anker von verschiedenem Durchmesser bei verschiedener Länge der Magnete.

Wir wissen aus den Versuchen der HH. Lenz und Jacobi, daſs sich die Anziehung verhalte wie die Anzahl der Spiralwindungen bei denselben Strömen und demselben Eisenkern. Es fragt sich nun aber, ob die verschiedene Länge eines Eisenkerns nicht bewirke, daſs das Maximum der Anziehung zu Ankern von anderer Dicke gelange, als dieſs bei einem Magnet von 12″ gewesen?

Ich habe, um dieſs zu untersuchen, einen Magneten von 18″ Länge und 1″ Durchmesser genommen und die Spirale bis an den Pol, welcher den Anker hielt, geschoben. Der Magnet stand also auf der entgegengesetzten Seite 6″ aus der Spirale hervor.

Mit den 6″ langen Ankern erhielt ich folgende Resultate:

XXVII. Anziehung eines Magneten 1″ dick 18″ lang.

Stromstärke.	Dicke der Anker.						
	2″	$1\frac{1}{2}$″	1″	$\frac{3}{4}$″	$\frac{1}{2}$″	$\frac{3}{8}$″	$\frac{5}{16}$″
20°	5,98	4,78	5,1	6	6,88	7,4	5,9
35	20,18	14,25	14,57	19,47	19,62	15,2	9,42

War der Magnet 18″ lang und $\frac{5}{16}$″ Durchmesser, so ergab sich:

XXVIII. Anziehung eines Magneten $\frac{5}{16}$″ dick 18″ lang.

Stromstärke.	Dicke der Anker von 6″ Länge.						
	2″	$1\frac{1}{2}$″	1″	$\frac{3}{4}$″	$\frac{1}{2}$″	$\frac{3}{8}$″	$\frac{5}{16}$″
35°	6,02	6,34	6,05	6	5,43	5,5	5,56

Wir ersehen aus diesen Resultaten, wenn wir sie mit den entsprechenden Versuchsreihen der Magnete von 12″ Länge vergleichen, *daſs sich bei gröſserer Länge des Eisenkerns die Anziehung selbst vergröſsert*, daſs also ein längerer Eisenkern dasselbe thut als gröſsere Stromesintensität, und *daſs demgemäſs auch das Maximum der Anziehung sich zu dem Anker wenden muſs, welcher seinem Durchmesser nach einer solchen anziehenden Kraft entspricht.* So sehen wir z. B. die anziehenden Kräfte bei dem Magneten von 1″ Dicke bei der Stromstärke 20° ungefähr denen bei dem 12″ langen Magneten bei der Stromstärke 25° entsprechend, weshalb auch hier, wie dort, das Maximum bei dem $\frac{3}{8}$″ starken Anker ist.

Einfluſs der Gröſse der Berührungsfläche.

Die bisher angestellten Unsersuchungen haben uns gezeigt, wie das Maximum der Anziehung nicht bei den dicksten Ankern sey und wie auch dünnere Magnete unter bestimmten Verhältnissen mehr ziehen als dicke.

Dieſs läſst doch schlieſsen, daſs die Gröſse der Berührungsfläche von Einfluſs seyn dürfte. — Nun habe ich schon vorn bemerkt, daſs bei geringerer Gröſse der Berührungsfläche leichter eine vollkommene Berührung herzustellen sey, als wenn diese groſs ist. Hiernach könnte man Zweifel in die Genauigkeit der Versuche setzen und sagen, wenn die dickeren Anker den Magnet genauer berührt hätten, so wäre vielleicht auch dort gröſsere Anziehung gewesen. Dieser Zweifel wird jedoch dadurch gehoben, daſs ich, obgleich (wie sich von selbst versteht) viel geringere Anziehung, doch dieselben Resultate in Bezug auf das Maximum der Anziehung erhalten habe, als ich zwischen die Berührungsflächen des Ankers und Magneten ein Kartenblatt legte. Hätte das vorn angegebene Maximum in der fehlerhaften Berührung seinen Grund gehabt, so wäre dieser Fehler bei nicht unmittelbarer Berührung so hervorgetreten, daſs dann das Maximum der Anziehnng bei den dickeren Ankern und Magneten gewesen seyn würde.

Wenn nun dieser angestellte Versuch zeigt, daſs nicht mangelhafte Berührung Grund jener auffallenden Erscheinung sey, so veranlaſst es uns um so mehr zu der Frage: »Findet keine Veränderung in Bezug auf die Anziehung statt, wenn ein Anker dieselbe Masse behält und sich seine Berührungsfläche ändert?«

Ich habe, um darüber Aufschluſs zu erhalten, 2 Anker geprüft, welche 1″ und 2″ dick waren und sich einen Zoll von der Berührungsfläche ab konisch verjüngten, so daſs der 1″ dicke Anker nur eine Berührungsfläche von $\frac{1}{2}$″ Durchmesser und der 2″ dicke eine von 1″ Durchmesser hatte.

Diese Anker habe ich von den drei früher angewandten Magneten von 12″ Länge und 1″, $\frac{1}{2}$″ und $\frac{5}{16}$″ Dicke anziehen lassen und erhielt bei einer Stromstärke von 20° folgende Resultate:

XXIX. a) Anziehung des 1″ starken Magneten.

Durchmesser der Anker.	Conische Anker.	Cylindrische Anker.	
1″	7 Pfd.	Ank. 1″ dick: 3,27	Ank. $\frac{1}{2}$″ dick: 4,76
2	4,7 -	- 2 - 4,4	- 1 - 3,27

b) Anziehung des $\frac{1}{2}$″ starken Magneten.

Durchmesser der Anker.	Conische Anker.	Cylindrische Anker.	
1″	6,28	Ank. 1″ dick: 5,42	Ank. $\frac{1}{2}$″ dick: 4,74
2	6,48	- 2 - 7,46	- 2 - 5,42

c) Anziehung des $\frac{5}{16}$″ starken Magneten.

Durchmesser der Anker.	Conische Anker.	Cylindrische Anker.	
1″	4,55	Ank. 1″ dick: 4,88	Ank. $\frac{1}{2}$″ dick: 4,02
2	4,99	- 2 - 5	- 1 - 4,[illegible]8

Die beiden Colonnen, welche »cylindrische Anker« überschrieben sind, enthalten die Anziehung derjenigen Anker, von denen der erste dieselbe Dicke, der zweite dieselbe Berührungsfläche wie die conischen haben.

Wir sehen aus diesen Reihen, daſs sich das Verhältniſs der anziehenden Kräfte als ein ganz anderes herausstellt

als bei den Cylindern. Es tritt dieſs sogleich am deutlichsten in der ersten Reihe hervor, wo der 1″ dicke Anker 7 Pfd. zieht, wenn seine Berührungsfläche $\frac{1}{2}$″ Durchmesser hat, wogegen der nicht-conische 1″ starke nur 3,27 Pfd. und der einen halben Zoll starke 4,67 Pfd. Anziehung zeigt.

Aehnliche Resultate stellten sich heraus bei gröſserer Stromstärke. Ich habe den Versuch angestellt mit einem 18″ langen und 1″ starken Magneten bei einer Stromstärke von 35°.

XXX. Anziehung eines 18″ langen und 1″ dicken Magneten.

Durchmesser der Anker.	Conische Anker.	Cylindrische Anker.	
1″	23,2	Ank. 1″ dick: 14,57	Ank. $\frac{1}{2}$″ dick: 19,62
2	16,5	- 2 - 20,18	- 1 - 14,57

Wir bemerken auch hier, daſs der Anker, welcher 1″ dick ist und nur eine $\frac{1}{2}$″ groſse Berührungsfläche hat, am meisten zieht, und zwar ist die Differenz sehr bedeutend; denn während dieser mit 23,2 Pfd. gehalten wird, ist die Anziehung des nicht-conischen nur 14,57 Pfd.

Stellen wir nun diese Erscheinungen mit den früheren zusammen, so finden wir:

1) *»Die Anziehung, welche auf Anker ausgeübt wird, richtet sich nach der Gröſse ihrer Berührungsfläche.«*

Daraus folgt, daſs die vorn angeführten Anker, bei denen das Maximum der Anziehung war, nicht wegen ihres Durchmessers überhaupt, sondern wegen des Durchmessers ihrer Berührungsfläche das Maximum der Anziehung zeigten.

2) *»Bei gleich groſser Berührungsfläche zieht der Anker am meisten, welcher die gröſste Masse hat.«*

Wir sehen dieſs, auſser an den Ankern für sich, auch recht deutlich dann, wenn wir einen Magneten anwenden, dessen Polfläche kleiner ist als die des Ankers. Alsdann kommt es nicht mehr auf die Ankerfläche an, weil ja dann durch sie die Fläche, innerhalb welcher Berührung statt-

findet, nicht gröſser wird. — Daher sehen wir in den vorhergehenden Reihen (XXIX. b und c) bei den Magneten, welche nur $\frac{1}{2}''$ und $\frac{5}{16}''$ Durchmesser haben, immer diejenigen Anker am meisten wirken, *welche die gröſsere Masse haben*, ganz gleichgültig, wie groſs die Endfläche des Ankers ist. Der in dem Abschnitt über die Dicke der Anker ausgesprochene Satz (S. 484 No. 1), daſs das Maximum der Anziehung bei einem bestimmten Durchmesser der Anker stattfinde, findet hiernach in sofern eine Abänderung, daſs wir sagen:

3) *»Das Maximum der Anziehung tritt bei demselben Magneten und derselben Masse des Ankers bei einer bestimmten Gröſse der Berührungsfläche ein.«*

Wenn wir also sagten: Anker, welche dünner sind als der Magnet, nehmen mit der Abnahme ihres Durchmessers bis zu einer bestimmten Dicke an Anziehungskraft zu, so können wir diesen Satz ganz so stehen lassen, nur daſs die Abnahme des Durchmessers nicht auf den ganzen Anker, sondern auf dessen Berührungsfläche bezogen wird. — Eine bestimmte Masse hat also eine bestimmt groſse Berührungsfläche, bei welcher sie mit dem Maximum der Kraft gehalten wird. Wächst nun die Masse des Ankers, oder nimmt die Kraft des Magneten zu, so wächst die Gröſse der Anziehung und mit ihr die Gröſse der Berührungsfläche; *allein viel langsamer als die Masse des Ankers oder eine dieser entsprechende vergröſserte Anziehung des Magneten;* denn aus den Versuchen XIV, XV, XVI, XVII, XVIII ist zu ersehen, daſs zwischen einer anziehenden Kraft von 1 Pfd. bis $33\frac{1}{2}$ Pfd., was theils durch gröſsere Masse der Anker, theils durch gröſsere Stromesintensität bewirkt wird, die Gröſse der Berührungsfläche, bei der das Maximum der Anziehung ist, nur variirt zwischen $\frac{5}{16}''$ und $\frac{10}{16}''$ Durchmesser.

Aus dieser Abhängigkeit der Anziehung von der Gröſse der Berührungsfläche erklärt sich nun auch die anscheinend so abnorme Thatsache, daſs dünnere Magneten mehr ziehen als dicke. Sie haben die für das Maximum der Anziehung günstigere Berührungsfläche.

Digitized by Google

So ergiebt sich dann:

4) »*Die Anziehung eines Ankers ist bei gleicher magnetischer Kraft abhängig von der Masse und der Gröſse der Berührungsfläche.*«

Ich erlaube mir hier nochmals darauf hinzuweisen, *daſs eine Angabe, wieviel ein geradliniger Magnet zieht, ohne ganz genaue Bestimmung des Ankers, mit welchem diese Anziehung hervorgebracht wurde, durchaus garnichts Bestimmtes giebt.* — Und wenn ich vorn zeigte, daſs durch veränderte Anker das achtfache der Kraft hervorgebracht werden kann, so muſs jetzt diese Angabe noch erhöht werden, da wir jetzt Mittel besitzen, durch passende Gröſse der Berührungsfläche und Vermehrung der Masse des Ankers noch gröſseren Effekt hervorzurufen.

Wenngleich wir schon aus den vorhergehenden Erscheinungen schlieſsen können, daſs auch eine bestimmte Masse eines Elektromagneten das Maximum ihrer Anziehung bei einer bestimmten Gröſse der Berührungsfläche üben wird, so habe ich doch dieſs noch an einem Beispiel durch den Versuch nachgewiesen. Ich habe den früher angewandten 6″ langen Anker von 1″ Durchmesser, der sich conisch zu einer $\frac{1}{2}$″ groſsen Berührungsfläche verjüngt, als Magneten benutzt, und ihn mit 168 Windungen des früher benutzten Drahtes umgeben. Durch eine Stromstärke von 26° magnetisirt, gab er folgende Resultate:

XXXI. Anziehung eines Magneten 6″ lang, 1″ dick, mit einer $\frac{1}{2}$″ groſsen Berührungsfläche.

Durchmesser der Anker.	2″	$1\frac{1}{2}$″	$\frac{3}{4}$″	$\frac{1}{2}$″	$\frac{3}{8}$″	$\frac{5}{16}$″
Anziehung.	5	4,8	3,2	3,25	3,4	3,25

Stellen wir damit die Anziehung der beiden entsprechenden cylindrischen Magneten zusammen, von ebenfalls 6″ Länge, von denen der eine 1″ und der andere $\frac{1}{2}$″ Durchmesser hat, so finden wir den bedeutenden Einfluſs der Gröſse der Berührungsfläche *auch bei den Magneten:*

XXXII. Anziehung der Magnete von 6″ Länge und 1″ und $\frac{1}{2}$″ Dicke bei 26° Stromstärke.

Cylindrische Magneten.	Durchmesser der 6″ langen Anker.					
	2″	$1\frac{1}{2}$″	$\frac{3}{4}$″	$\frac{1}{2}$″	$\frac{3}{8}$″	$\frac{5}{16}$″
1″ dick.	2,1	1,85	2,3	3,1	3,2	2,95
$\frac{1}{2}$″ -	3,8	3,4	2,8	2,6	2,7	2,6

Wir sehen hieraus nicht nur, wieviel jener conische Magnet mehr zieht als diese, sondern wir finden auch, daſs hier bei den dicken Ankern wieder der dünne Magnet noch mehr zieht als der dicke, wovon wieder die kleinere Berührungszäche der Grund. Wir bekommen das Maximum der Anziehung, wenn wir, wie in No. XXXI, dem dicken Magneten die kleine Berührungsfläche geben. — Kommt die Gröſse der Berührungsfläche nicht mehr in Betracht, nämlich bei den dünnern Ankern, so sehen wir wieder (bei den Ankern von $\frac{1}{2}$″, $\frac{3}{8}$″ und $\frac{5}{16}$″ Dicke), wie der 1″ dicke Magnet mehr zieht als der $\frac{1}{2}$″ dicke, weil er gröſsere Masse hat.

So können wir also ganz allgemein sagen:

5) *» Die Kraft, mit der geradlinige Elektromagnete und Anker auf einander wirken, ist bei gleicher magnetischer Kraft abhängig von ihrer Masse und der Gröſse ihrer Berührungsfläche.«*

Wären nun aber dieſs die einzigen Bedingungen der Anziehung in Bezug auf den Anker, so würde sich daraus das Gesetz ergeben: *»Anker von gleich groſser Berührungsfläche und gleicher Masse ziehen gleich viel,«* — mag die Form seyn, welche sie will.

Um dieſs zu prüfen, habe ich einen Anker von $7\frac{1}{4}$″ Länge und $\frac{3}{4}$″ Durchmesser mit einer $\frac{1}{2}$″ groſsen Berührungsfläche und einen 16″ langen und $\frac{1}{2}$″ dicken Anker benutzt, welche beide gleiche Schwere (Masse) hatten, und habe sie anziehen lassen von dem 12″ langen, 1″ dicken Magneten bei 20° Stromstärke. Anstatt daſs nun hier beide mit gleicher Kraft gehalten worden wären, trug der kürzere 7,2 Pfd., während der längere 8,2 Pfd. hielt. Wir sehen also, daſs

nicht allein die Gröſse der Berührungsfläche und die Masse der Anker das Wirkende bei der Anziehung sind, sondern daſs auch die verschiedene Länge mitwirkt; wenngleich der Unterschied bei Weitem nicht so bedeutend ist, als wenn der $\frac{3}{4}''$ starke Anker auch eine ebenso groſse Berührungsfläche gehabt hätte. Er zog in diesem Falle nur 4,5 Pfd.

Der Satz No. 4 erleidet also noch die Abänderung, daſs wir sagen:

»Die Anziehung eines cylindrischen Ankers ist bei gleichem Magneten abhängig: a) von seiner Masse, b) von der Längenausdehnung und c) von der Gröſse der Fläche, mit welcher er den Magneten berührt.«

II. *Nachtrag zum Dellmann'schen Elektrometer; von R. Kohlrausch.*

Im 72. Bande dieser Annalen habe ich ein Elektrometer beschrieben, welches zu quantitativen Bestimmungen sich dann vorzüglich eignet, wenn die zu messende Spannung der Elektricität auſserordentlich gering ist. Ich erlaube mir jetzt, einiges nachzutragen, was namentlich für die Anfertigung [1]) des Instrumentes von Nutzen seyn kann, indem eigene Erfahrung mich gelehrt hat, daſs ohne einige Kunstgriffe die feineren Theile des Apparates nicht leicht in der nöthigen Vollkommenheit zu construiren sind. Ich beziehe mich dabei auf den betreffenden Aufsatz im 72. Bande und die zugehörige Fig. 1 der Taf. V, so daſs dort, wenn weiter nichts bemerkt wird, alle Citate gesucht werden müssen.

1) Eine wesentliche Verbesserung besteht darin, daſs statt der Glasröhrchen *c* und *h*, von welchen im §. 2 die Rede ist und welche zum Heben und Senken des Zuleitungsdrahtes und Streifchens dienen, Röhrchen von Messing

1) Der Mechaniker Hr. M. Leyser in Leipzig, welcher in dem dortigen physikalischen Cabinete eins meiner Instrumente zum Muster zu nehmen Gelegenheit hat, ist erbötig, dasselbe zu vervielfältigen.

genommen werden, welche gut in einander eingeschliffen sind. Damit fällt natürlich zugleich das Glasröhrchen weg, in welchem *c* sich bewegt. Wie ich mich überzeugt habe, rühren die auf S. 373 etc. angegebenen Ungenauigkeiten in den Angaben des Instrumentes bei ganz geringen Quantitäten der Elektricität allerdings von der condensirenden Wirkung jener Glasröhrchen her, und fallen fast ganz weg, wenn Metall an die Stelle des Glases tritt. Das Röhrchen *h* bekommt zweckmäſsig eine innere Weite von 4 Linien.

2) Das Schelllack, welches man zum Isoliren aller Theile des Apparates benutzt, muſs möglichst ohne Berührung der Finger angebracht werden. Zu diesen und einigen anderen Manipulationen benutze man folgende Bemerkungen:

3) *Einkitten des Zuleitungsdrahtes.* Zwischen zwei Glasscheiben wird eine in der Hitze erweichte Schelllackmasse zu einem kleinen Kuchen von 1 bis 1,5 Millimeter Dicke abgeplattet und darauf, zwischen reiner Leinewand gehalten, zu einer runden Scheibe geschnitten, welche sich in das Ende des Röhrchens *h* mit einiger Reibung hineindrücken läſst. Für jedes Ende des Röhrchens fertigt man eine solche Scheibe und durchlöchert ihre Mitte mit einem Bohrer von der Stärke des anzuwendenden silbernen Zuleitungsdrahtes. Dieſs Durchbohren geschieht vor dem Einsetzen der Scheiben, damit nicht in das Innere feine Lacktheile fallen, welche später sehr unbequem werden könnten. Jetzt setzt man das obere Scheibchen ein, schiebt den Zuleitungsdraht, dessen oberes Ende schon zu der federnden Spirale vorgerichtet ist, durch die Oeffnung, und kittet ihn vermittelst eines erhitzten spitzen Drahtes fest. Auch das obere Scheibchen selbst wird darauf durch diesen Draht mit dem Röhrchen fest verbunden, zu welchem Zwecke man vorher schon den obersten inneren Theil des Röhrchens mit festem Lack in der Hitze dünn überzogen hat. Man darf, wenn man mittelst eines heiſsen Drahtes Lackverbindungen vornimmt, nie so starke Hitze anwenden, daſs das Lack dampft. — Das aus dem unteren Ende der Röhre etwa 1½ Zoll lang hervorragende Ende des Zuleitungsdrahtes

steckt man nun erst durch das zweite Lackscheibchen, kittet letzteres im Röhrchen fest, zieht den Draht etwas an und schmilzt ihn so im Scheibchen fest ein. Zuletzt läſst man in der Flamme sein unteres Ende zu einem kleinen Kügelchen zusammenlaufen, was ihn, wenn er fein genug ist, nicht bis zu dem Schelllack hin übermäſsig erhitzt. Die Dicke dieses Drahtes habe ich so gewählt, daſs 1 Meter 0,2 Gramme wog. Man läſst den Zuleitungsdraht durchweg hart.

4) *Aufkitten des Streifchens auf das Röhrchen c.* Das Streifchen wird aus feinem Silber gearbeitet, 51 Millimeter lang (so daſs es mit jedem der abgerundeten Enden 1,5 Millimeter über den angelegten Wagebalken hinausragt) 2,5 Millim. breit und etwa $\frac{1}{4}$ Millim. dick. Der fast rechteckige Ausschnitt, in welchem der Wagebalken spielt, ist 2 Millim. breit und 1,5 Millim. tief, doch sind die Winkel nicht scharf gebildet. Man kann in einem derselben (nicht in der Mitte des Ausschnittes) mit einer sehr feinen Säge noch tiefer einschneiden, um dann leichter das Ausbiegen der beiden Arme des Streifchens zu bewirken, deren Ebenen bis zu einem Winkel von 20° verschränkt werden. Namentlich da, wo der Wagebalken anschlagen könnte, muſs das Streifchen sehr gut polirt seyn.

Die Lacksäulen *b*, welche die kleinen Füſse des Streifchens tragen sollen, habe ich 14 bis 18 Millim. lang und 2 bis 3 Millim. dick genommen. Man muſs bei ihnen, wie bei allen aus Schelllack zu verfertigenden feineren Gegenständen, namentlich auch bei Lackfäden, die Vorsicht gebrauchen, sie durch das Gewicht des bei geringer Hitze halbflüssigen Lacks sich bilden zu lassen, weil sie, wenn sie durch Ziehen und Drücken geformt sind, später bei hoher Stubentemperatur oder in den Sonnenstrahlen sehr leicht ihre Gestalt verändern. Hier läſst man zuerst zwei gleich dicke Säulen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge sich bilden, und klebt sie mit den dünneren Enden parallel zu einander so an einen leichten Kork, daſs ihre Entfernung gleich dem Durchmesser des Röhrchens *c* ist, also das Röhrchen *h*

demnächst frei zwischen ihnen sich bewegen kann. Durch einen heiſsen Draht schneidet man darauf die Säulchen von gleicher Länge, und hat es so in der Gewalt, beide zugleich auf dem Ringe des mäſsig erhitzten Röhrchens *c* [1]) in richtiger Stellung festzukitten, was man sich dadurch noch erleichtert, daſs man, ehe noch die angeklebten Enden erstarrt sind, das Röhrchen *h* einschiebt. Abermals durch einen heiſsen Draht schneidet man die oberen Enden der Lackstangen mit dem Korke in der richtigen Höhe weg.

Soll nun das Streifchen aufgekittet werden, so setzt man den unteren Theil des Apparates (ohne die Seitenwandungen) vollständig zusammen, stellt ihn auf den eisernen, starken Dreifuſs, der zu dem Ende drei Vertiefungen hat, und richtet durch die Stellschrauben *s* den getheilten Kreis *k* horizontal. Das Streifchen wird an einem leichten, dazu geschnitzten Holze durch Binden befestigt, das Holz auf einen Kork gesteckt, und dieser auf einen etwa 1 Elle langen, am anderen Ende fest eingespannten, Draht. So kann man durch Biegen des Drahtes und Drehen des Korkes es leicht dahin bringen, daſs das Streifchen vollkommen horizontal, mit seinen Füſschen nach unten, über der Mitte des Apparates schwebt. Nachdem nun die oberen Enden der Lacksäulen so durch Schaben mit einem scharfen Messer geebnet sind, daſs die mit Lack unten schon dünn überzogenen Sohlen der Füſse des Streifchens beide grade aufsitzen, erhitzt man letztere durch eine Drahtgabel gleichzeitig, so daſs sie sich fest mit den Lacksäulen verbinden, und löst dann das Streifchen von seinem Holze los. — Daſs bei dieser Operation der Ausschnitt des Streifchens

1) Das Röhrchen *c* bekommt oben einen aufgelötheten Ring, welcher in der Figur nicht angegeben ist. Er verhütet, daſs beim Zusammensetzen des Apparates durch zu tiefes Einschieben des Röhrchens in seine Hülse die Lacksäulen abgesprengt werden. Schelllack haftet an Metall nicht anders, als wenn dieses beim Ankitten sehr stark erhitzt worden ist. Man muſs also in diesem und ähnlichen Fällen die Stelle, wo eine Lacksäule angesetzt werden soll, vorher schon mit trocknem oder aufgelöstem Lack bei gröſserer Hitze versehen haben, wo dann nachher bei mäſsiger Erwärmung die Säule schon haftet.

genau in der Mitte des getheilten Kreises zu liegen komme, müſste als reiner Glücksfall betrachtet werden. Deshalb dienen zur genauen Centrirung drei Schrauben, von welchen eine in der Figur neben der Stellschraube *s* abgebildet ist; sie halten das horizontal in einem kleinen Kreise verschiebbare Röhrensystem in der aufzusuchenden richtigen Stellung fest.

5) *Der Wagebalken* erfordert die meiste Uebung und Geschicklichkeit der Hand. Je leichter er ist, desto bequemer werden nachher die Beobachtungen, denn desto kürzere Zeit schwankt er. Ich habe für ihn den zum Zuleitungsdraht benutzten Silberdraht am zweckmäſsigsten gefunden, bei dessen Anwendung sein Gewicht 11 bis 12 Milligramme beträgt.

Nachdem der Draht geglüht ist, knickt man ihn in der Mitte ein und legt ihn doppelt. An der eingeknickten Stelle läſst man in einer kleinen Weingeistflamme etwa 6 Millim. des Doppeldrahtes zu einem Kügelchen zusammenlaufen, und zieht nun die freien Enden wieder auseinander, so daſs der grade Draht in der Mitte das Kügelchen trägt. Dieses, so wie der Draht auf beiden Seiten, wird durch einen polirten, etwas rundlichen, kleinen Hammer auf glattem Ambos plattgeklopft, so daſs der Draht jetzt in der Mitte eine Scheibe trägt, und von hier aus auf jeder Seite 23 Millim. lang platt ist. Unmittelbar bei der Scheibe läſst man, des bequemeren Richtens wegen, den Draht fast rund, und also fast weich, was sich in der Regel von selbst ergiebt, wenn man das Kügelchen nur zu einem Kreise von 1,5 Millim. austreibt; weiterhin aber bekommt er eine Breite von etwa 0,4 Millim. An der einen Hälfte der Scheibe soll nachher der Lackfaden angebracht werden; die andere wird mit dem Drahte egal durch Hülfe einer kleinen Scheere weggeschnitten. Den dadurch entstehenden Grad kann man mit Schieferstift wegschleifen, wenn man die Scheibe und den platten Theil des Drahtes zwischen zwei glatte Hölzer klemmt. Man schneidet jetzt auf beiden Seiten die überflüssigen Drahtenden weg, läſst jedoch 2 Millim. des noch

runden Drahtes stehen und davon 1 Millim. in der Flamme zu einem Kügelchen zusammenzulaufen. So ist dann der ganze Wagebalken 48 Millim. lang. Die beiden Enden, nämlich das noch übrige Millimeter des runden Drahtes und das Kügelchen, werden behuſs der besseren Visirung oben mit Tusche geschwärzt. Die Hauptsache ist, daſs der Wagebalken vollkommen grade erscheint, was man durch den Hammer und eine kleine feine Gabel und Pincette erreichen muſs, häufig nach der jetzt folgenden Operation wieder nachhelfend.

Es soll jetzt der Lackfaden am Wagebalken befestigt werden. Zu dem Ende bestreicht man den oberen Rand des halbmondförmigen Scheibchens mit etwas dicker Auflösung von Schelllack, und berührt nahe dabei den Wagebalken mit einem heiſsen Drahte so oft, bis der Weingeist vollkommen verdampft und das Lack hart geworden ist. Dabei darf aber nichts nach unten flieſsen, wo nachher der Wagebalken auf dem Streifchen bei Mittheilung der Elektricität ruhen soll. Man bildet, wo möglich ohne Ziehen, einen Lackfaden von etwa 2 Zoll Länge und höchstens 0,5 Millim. Dicke, spannt den Wagebalken mit der Mitte des einen Armes in eine kleine, glatte und feststehende Pincette, wodurch man beide Hände frei bekommt, bringt mit der gut gestützten linken Hand den Lackfaden mit seinem Ende an den oberen Rand des Scheibchens und erhitzt mit der rechten durch einen heiſsen Draht den Wagebalken in der Nähe der Mitte, bis der Faden richtig angeklebt ist. Sollte dieser nicht rechtwinklig zu den Armen des Wagebalkens stehen oder durch die Nähe des heiſsen Drahtes gekrümmt sein, so kann man dadurch nachhelfen, daſs man den Wagebalken genau horizontal so einspannt, daſs der Lackfaden nach unten hängt und nun einen gröſseren erhitzten Körper von unten vorsichtigt nähert, wo dann das Gewicht des Fadens die nöthige Wirkung thun wird. Man läſst etwa 1 bis $\frac{5}{4}$ Zoll des Fadens stehen, das Uebrige, was zum Anfassen benutzt war, wird weggeschnitten.

Trotz dieser Beschreibung glaube ich nicht, daſs es

gelingen wird, gleich zum ersten Male die zu genauen Messungen erforderliche Symmetrie in diesem kleinen Theile des Apparates hervorzubringen. Sollte die Geduld dabei ausgehen, so bin ich gern erbötig zu Hülfe zu kommen [1]).

6) *Ankitten des Glasfadens.* Den Stift *n* nimmt man heraus, steckt einen kurzen Glasfaden durch das sehr feine, in seiner Axe befindliche Loch, wo er dann in dem in der Figur bezeichneten Ausschnitte des Stiftes erscheint, und klebt ihn hier mit Schelllacklösung unter Anwendung der nöthigen Hitze fest. An diesen kurzen Faden klebt man mit der bekannten, zum Kitten von Glas benutzten, Auflösung von Hausenblase den langen Glasfaden, welcher den Wagebalken tragen soll. Zu dem Ende ist es gut ihn mit einem angeklebten Stückchen Lack zu beschweren, damit er von der Zugluft der Stube nicht umhergeweht werde. Bei allen ferneren Manipulationen muſs jetzt der Stift *n* lothrecht gehalten werden, damit der Faden nicht an dem Loche abbreche. Man spannt ihn also, wenn er aus der Hand gelegt werden soll, in eine an einem Stativ befindliche Korkzange. Nachdem man nun die richtige Länge des Fadens abgemessen hat, klebt man den mit einem kurzen Glasfaden schon versehenen Wagebalken ebenfalls an, und braucht nun das Ganze nur noch in das lange Glasrohr zu bringen. Dazu spannt man den oberen Theil des Apparates, nämlich das Glasrohr mit der Spiegelscheibe *l* und deren Fassung, in eine andere Korkzange lothrecht ein, läſst einen nach oben verjüngten Draht an einem Faden durch das Loch, in welchem der Stift *n* gesteckt hat, hinab, schraubt von unten in diesen Draht das obere Ende des Stiftes *n* fest ein, und zieht nun an dem Faden das Ganze in die Höhe, sogleich den Zeiger *z* auf dem Stifte befestigend.

7) *Die Torsionskraft der Glasfäden.* Man kann nicht leicht an so feine Glasfäden gelangen wie sie zu diesen Elektrometern erfordert werden, wenn nicht mit der nöthigen Empfindlichkeit eine ganz unbequeme Länge verbunden seyn soll. Um nicht die Mühe zu haben, nach der voll-

1) Adresse: Dr. Kohlrausch in Rinteln (in Kurhessen).

ständigen Zusammensetzung des Apparates einen unbrauchbaren Faden zu vertauschen, prüft man die Torsionskraft vorher durch Schwingungen einer runden Scheibe oder eines Stabes [1]). Bei letzterem vorzüglich ist es unerläſslich, die Zugluft abzuwehren, was am bequemsten geschieht, wenn man den Faden am Stifte *n* befestigt, unten in ein leichtes angeklebtes Papierschiffchen den 3 Zoll langen, 0,5 Grm. schweren Draht legt (es versteht sich von selbst, daſs man keinen eisernen nehmen darf) und die Schwingungen innerhalb des Metallgehäuses des Elektrometers beobachtet. Bei dem Instrumente, welches ich augenblicklich gebrauche, beträgt die Kraft, welche normal an einem Hebel von 1 Par. Linie Länge angebracht, den 217 Linien langen Faden um 90° drehen würde, 0,0124 Milligrm. Die Luftströmungen würden einen noch feineren Faden bei den elektrischen Versuchen gestatten, wie ich denn zuweilen noch geringere Torsionskraft angewendet habe. Bis zur Hälfte dieser Kraft würde man jedoch wohl nicht herabgehen dürfen, wenn man unter Umständen beobachten muſs, wo stärkere Luftströmungen zu erwarten sind. Vergleichen wir die Torsionskraft des Fadens mit der eines gleich langen Silberdrahts, wie ihn Rieſs bei der Torsionswage [2]) angewendet hat, so zeigt sie sich 627 Mal geringer. Die des Coconfadens ist noch geringer, jedoch natürlich nach den einzelnen Fäden verschieden. Den feinsten Faden bekommt man, wenn man den Coconfaden in Seifenwasser kocht und

1) Die Formel zur Berechnung der Torsionskraft mag hier zum Gebrauche des Mechanikers, welcher diesen Nachtrag benutzt, Platz finden. Wiegt der dünne, l Linien lange Stab p Milligrm.; beträgt die Dauer einer Oscillation t Secunden und bezeichnet λ die Länge des Secundenpendels des Ortes in Linien ausgedrückt (wofür 440,73 gesetzt werden mag), so ist die Kraft n, welche am Endpunkte eines Hebels von 1 Linie Länge normal angebracht, den Faden um 90 Grad um seine Axe drehen würde, in Milligrammen ausgedrückt durch die Gleichung:

$$n = \frac{90}{57{,}29} \cdot \frac{p\,l^2}{12\,\lambda\,t^2}.$$

2) Diese Annalen, Bd. 71, S. 384.

nachher spaltet, doch beträgt die Empfindlichkeit eines solchen Fadens nicht mehr als das 20fache des obigen Glasfadens von gleicher Länge. Aus einem Stücke habe ich so feine Glasfäden von der nöthigen Länge noch nicht erhalten können, sondern sie aus den blauen Fäden eines besonders feinen Glaspinsels zusammengesetzt.

8) Von den *Tabellen* (Bd. 72, S. 385) habe ich behauptet, daſs sie für alle nur ziemlich nach den angegebenen Dimensionen angefertigten Dellmann'schen Elektrometer brauchbar seyen, wenn man nicht die äuſserste Genauigkeit erstrebt. Ich kann diese Behauptung nach meinen späteren Erfahrungen bestätigen. Das Instrument, für welches jene Tabellen aufgestellt waren, ist nicht mehr in meinem Besitze, sondern ich bediene mich eines anderen, bei welchem das Streifchen rücksichtlich seiner Breite, der Gestalt der Füſse und des Ausschnittes, so wie des Winkels, unter welchem die Arme verschränkt sind, von jenem abweicht. Trotz dessen lassen sich dieselben Tabellen bei ihm recht gut benutzen, wie folgendes Beispiel zeigen mag. Es kam mir bei einigen Versuchen auf gröſsere Schärfe an, und ich bestimmte deshalb nicht nur den Ausschlagswinkel, sondern unmittelbar, nachdem er abgelesen war, sogleich die Torsion des Fadens, welche den Wagebalken auf 30° stellte. Aus diesen Beobachtungen [1]) greife ich ohne Auswahl vier solche heraus, bei welchen ziemlich ungleiche elektrische Spannungen bestimmt wurden, und bemerke nur, daſs die drehende Kraft des Luftstroms beim Ausschlagswinkel und bei dem Stande des Wagebalkens auf 30° durch + bezeichnet ist, wenn sie den Winkel zu verkleinern strebte. Diese Versuche lauten:

1) Auch in dem Aufsatze: „die elektromotorische Kraft ist der elektroskopischen Spannung an den Polen der geöffneten Kette proportional" wird man die Resultate nach beiden Methoden bestimmt und angegeben finden. (Dieser Aufsatz wird in einem der nächsten Hefte erscheinen.)

	Ausschlagswinkel.	L.	Torsion zu 30°.	L.
a	78,3	— 1,7	902	+ 0,7
b	77	— 1	785	— 0,5
c	52,5	+ 1,5	136	+ 2
d	39,9	+ 2,3	61	+ 2.

Die Quadratwurzeln der nach dem Luftstrom corrigirten Torsionen zu 30° vergleichen die elektrischen Spannungen, und lauten:

I. *a* 30,04 *b* 28,01 *c* 11,74 7,94.

Die Tabelle II liefert nach Berücksichtigung der Luftströmungen zu den Ausschlagswinkeln die Zahlen:

a 16,82 *b* 15,84 *c* 6,69 *d* 4,50

oder wenn man alle diese Zahlen mit 1,768 multiplicirt.

II. *a* 29,74 *b* 28,01 *c* 11,83 *d* 7,96.

Wählen wir aus den Reihen I und II den ungünstigsten Fall, und denken uns, es wäre darauf angekommen, das Verhältniſs der Spannung *c* zu der von *a* zu bestimmen, so würde der Gebrauch der Tabellen $a = 2{,}51\ c$ geliefert haben, während die Wurzel aus den Torsionen $a = 2{,}56\ c$ ergab. Welches von beiden das richtigere ist, läſst sich nicht ohne Weiteres behaupten. Bei einer Torsion von 900° verändern 5° mehr oder weniger die Stellung des Wagebalkens so wenig, daſs man mit den am Apparate angebrachten Beobachtungsmitteln den Unterschied gar leicht übersieht [1]). Der Fehler bei der Bestimmung des Ausschlagswinkels kann ebenfalls leicht 0°,1 betragen. Wollte man, die Gränzen dieser Beobachtungsfehler nicht überschreitend, die Zahlen in den Reihen I und II corri-

1) Hr. Dr. Rieſs machte mir den Vorschlag, hiebei ein Mikroskop mit Fadenkreuz neben den Apparat zu stellen, um die genaue Einstellung des Wagebalkens zu bewirken und dadurch die gröſseren Fehler in der Bestimmung der Torsion zu vermeiden. Ich zweifle nicht, daſs man dadurch sehr an Genauigkeit gewinnt, habe aber noch nicht Gelegenheit gehabt den Plan auszuführen. Uebrigens bin ich der Ansicht, daſs die äuſserste Genauigkeit uns erst dann von wesentlichem Nutzen ist, wenn wir die Gesetze der elastischen Nachwirkung und des Elektricitätsverlustes bei diesem Elektrometer vollständig kennen gelernt haben werden.

giren, so würde man sie ganz gleich machen können. Die Wahrscheinlichkeit ist, daſs die Torsion 785 zu klein, die 902 zu groſs genommen wurde, was übrigens schon daher rühren kann, daſs die Beobachtungen an zwei verschiedenen Tagen angestellt sind, wo der Elektricitätsverlust, welcher bei der Bestimmung der Torsion immer viel mehr als bei der des Ausschlagswinkels von Einfluſs ist, sehr verschieden seyn konnte. Uebrigens mache ich darauf aufmerksam, daſs ich schon früher angegeben habe, wie man sich bei gar zu groſsen Ausschlagswinkeln, bei denen man der Tabelle nicht mehr traut, zu verhalten habe.

Sollte das Dellmann'sche Elektrometer sich weiter verbreiten und dann die gröstmöglichste Genauigkeit erstrebt werden, so wird es an der Zeit seyn, manche kleine Vorsichtsmaſsregeln mitzutheilen, welche ein langer Gebrauch dieses vorzüglichen Instumentes mich gelehrt hat, und welche bei der Entwerfung jener Tabellen bereits in Anwendung gebracht sind.

III. *Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von Hrn. C. C. Person.*

(Schluſs von Seite 429.)

Specifische Wärme des Phosphors im starren Zustande.

Für die specifische Wärme des Phosphors zwischen 10° und 13° hat Hr. Regnault 0,1887 gefunden; allein da der Phosphor dann ziemlich weich ist, so habe ich die specifische Wärme weiter ab vom Schmelzpunkt genommen, zwischen 10° und 20° C., und sie merklich geringer gefunden.

Ich habe, wie beim Eise, das Verfahren der bloſsen Erwärmung angewandt, nur war, damit das Temperaturgleichgewicht rascher einträte, der Phosphor, statt in eine Fla-

sche, wie das Eis, in fünf Röhren von sehr dünnem Messingblech eingeschlossen. Er war abgewischt und im Vacuo getrocknet, darauf sogleich in Röhren eingeschlossen worden, die mit einem mit Siegellack überzogenen Pfropfen verschlossen wurden. Die Röhren wurden dann auf einige Minuten in Wasser von 50° C. getaucht, um den Phosphor zu schmelzen, der nun zwei Drittel der Höhe füllte. Bei der Schmelzung bildete sich nur eine sehr geringe Menge Phosphorkupfer; der daraus für die specifische Wärme etwa entstehende Unterschied ist sicher zu vernachlässigen, vor allem wenn man erwägt, daſs die specifische Wärme der Verbindungen im Allgemeinen sehr wenig abweicht von der der Bestandtheile:

Gewicht der fünf Röhren mit Phosphor	213grm.,67
Röhren mit Pfropfen	53 ,13
	160grm.,54.

Man hat also für das Gewicht des Phosphors, mit Rücksicht auf den Gewichtsverlust in Luft, $m = 160{,}6$. Das Aequivalent der Röhren ist $52^{\text{grm.}} \times 0{,}094 = 4{,}89 = \mu$, unter Vernachlässigung der Pfropfen, die mit einem kleinen Theil der Röhren auſserhalb des Calorimeters waren.

Die durch einen Faden zu einem Bündel vereinigten Röhren wurden in ein Besteck eingeschlossen und das Ganze auf zehn Stunden in den Kühlapparat gebracht. Die Angaben der beiden Thermometer, des im Kältegemische und des in der Mitte der Röhren, waren folgende:

Zeit.	Thermometer im Kältegemisch.	Thermometer im Besteck.
10h 0' Morgens	— 21°,3 C.	
12 30 -	— 21 ,3	— 21°,04 C.
1 5 Abends	— 21 ,12	— 21 ,16
2 5 -	— 21 ,12	— 21 ,20

Die Eintauchung geschah bei 2h 6' 30"; ich nahm also — 21°,2 C. als Anfangstemperatur des Phosphors; und nach der kleinen, für das Eis gemachten Rechnung, in Erwägung, daſs hier die Oberfläche gröſser war, nahm ich 10

Einheiten für die während des Eintauchens empfangene Wärme.

Auf diese Weise hat man, indem man dieselben Bezeichnungen wie für das Eis beibehält:

$$c = \frac{M(T-T')+a+10}{m(t'-t)} - \frac{\mu}{m}$$

den die Wärme $mc(t'-t)$, welche der Phosphor empfängt, nebst der $\mu(t'-t)$, welche die Röhren empfangen, ist gleich der $M(T-T')$, welche der Calorimeter abgiebt, nebst der a, welche von auſsen kommt, nebst den während des Eintauchens empfangenen 10 Wärme-Einheiten.

Hier wandte man reines Wasser im Calorimeter an, weil man ohne Nachtheil über Null operiren konnte.

Unterhält man die Versuche 10 bis 15 Minuten, unter stetem Umrühren, so kann man sicher annehmen, daſs der Unterschied zwischen der Temperatur des Calorimeters und der des Phosphors nicht 0,1 oder 0,2 Grad übersteige.

Hier die Resultate zweier Versuche. Bei dem zweiten blieb der Phosphor drei Stunden im Besteck, und da das Kältegemisch sich wie beim ersten Versuch verhielt, so nahm ich $-21°,1$ C. als Werth von t. Für die beiden Versuche hat man:

$$M = 1000 \qquad m = 160{,}6 \qquad \mu = 4{,}89.$$

Specifische Wärme des Phosphors zwischen —21° und +7° C.

	I.	II.
T	7°,941	7°,547
T'	7°,005	6°,629
a	3°,2	— 5°,4
t	— 21°,2	— 21°,1
t'	6°,9	6°,5
c	0°,1799	0°,1777
Dauer	15′,5	10′
Umgebende Temperatur	7°,4	6°,5

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 0,1788.

Digitized by Google

Schmelzpunkt des Phosphors; specifische Wärme im flüssigen Zustand.

Man giebt gewöhnlich 43° C. als den Schmelzpunkt des Phosphors an; ich habe beständig 44°,2 gefunden. Es ist zu bemerken, daſs der Phosphor sehr leicht eine Ueberschmelzung erleidet; so sinkt er, wenn er ohne viel Vorsicht unter Wasser geschmolzen ist, auf 30° C., ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren.

Um seine specifische Wärme für den flüssigen Zustand zu erhalten, hat man zwei Versuche anzustellen.

Sey A die Wärme, welche die Gewichtseinheit abgiebt, wenn sie von einer wenig über 44°,2 C. liegenden Temperatur t bis zu einer dem Nullpunkt nahen Temperatur t' erkaltet.

Seyen ferner A_1, t_1, t'_1 die analogen Gröſsen beim zweiten Versuch, nur gesetzt, daſs t_1 beträchtlich gröſser als 44°,2 ist. Bezeichnet nun c die specifische Wärme in der Nähe des Nullpunkts und C dieselbe für den flüssigen Zustand, so hat man offenbar:

$$C = \frac{A_1 - [A + c(t' - t'_1)]}{t_1 - t}.$$

Man verdankt Hrn. Regnault zwei Bestimmungen von A_1 [1]). Nach ihm verliert der Phosphor beim Erkalten von 98°,42 bis 8°,64, 22,6695 Wärme-Einheiten, und, beim Erkalten von 97°,85 bis 10°,64, 21,8322 Einheiten. Um diese beiden Bestimmungen auf gleiche Punkte zurückzuführen, werde ich 0,21 und 0,18 als specifische Wärmen bei 100° und bei 10° annehmen. Zur zweiten Bestimmung füge ich $0{,}57 \times 0{,}21 + 2 \times 0{,}18 = 0{,}4797$, was 22,3119 giebt, und so habe ich $A_1 = 22{,}4907$ Wärme-Einheiten zwischen $t_1 = 98°{,}42$ und $t'_1 = 8°{,}64$.

Zur Messung von A, d. h. der Wärme, die der Phosphor von einer wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Tem-

1) *Ann. de chim. et de phys., Ser. II, T. LXXIII, p.* 56. — Ann. Bd. 51, S. 231.

Temperatur t an bis zu einer dem Nullpunkt nahen t' abgiebt, habe ich zwei Versuche gemacht.

Ungefähr 250 Grm. Phosphor wurden geschmolzen in einer cylindrischen Flasche von dünnem Messingblech, wie die beim Eise angewandte; in der Axe des Cylinders war ein Thermometer befestigt, mittelst eines kleinen Pfropfens, der mit Siegellack überzogen war, und den Hals der Flasche genau verschloſs. Durch Eingieſsen von heiſsem Wasser in das innere Gefäſs des Kühlapparats hatte man nun ein Bad, das man leicht auf einer sehr nahe festen Temperatur halten konnte, mittelst einer Schiebelampe, deren Abstand und Flamme sich verändern lieſs. In dieses Bad, bei etwa 46° C., stellte man die in das Besteck eingeschlossene Flasche, nachdem man den Phosphor in einem etwas wärmeren Bade geschmolzen hatte. Der erste Versuch wurde gemacht, um den Gang des Thermometers im Phosphor kennen zu lernen; bei dem zweiten wurde es fortgenommen, was den Werth von μ vereinfacht.

Es seyen:

M das Aequivalent des vollständigen Calorimeters; T und T' die Temperatur desselben zu Anfang und Ende; a die Wärme, welche es während des Versuchs empfängt; m das Gewicht des Phosphors; t und t' dessen Temperatur zu Anfang und Ende; A die zwischen t und t' von der Gewichts-Einheit abgegebene Wärme; μ das Aequivalent der Flasche und des Thermometers; α die Wärme, welche beide bei der Eintauchung verlieren.

Dann ist klar, *daſs die von dem Phosphor und der Flasche abgegebene, nebst der von auſsen gekommenen Wärme gleich ist der vom Calorimeter empfangenen nebst der beim Eintauchen verlornen Wärme:*

$$m A + \mu(t - t') + a = M(T' - T) + \alpha,$$

woraus:

$$A = \frac{M(T' - T) + \alpha - a - \mu(t - t')}{m}.$$

Um α zu berechnen, bemerke ich, daſs, da die Flasche, wie das Calorimeter, von dünnem Messingblech und von

ähnlicher Form war, ihr Verlust für einen selben Temperatur-Ueberschuſs und für eine sehr kurze Zeit fast in dem Verhältniſs 0,26 der Oberflächen stehen muſste. Bei einem Ueberschuſs von 40 Graden, was der gegenwärtige Fall ist, würde das Calorimeter etwa 250 Wärme-Einheiten in der Minute verlieren; und daraus folgt, daſs die Flasche in drei Secunden, der Zeit des Eintauchens, beinahe 3,25 Wärme-Einheiten verlieren muſste. Bei dieser Rechnung ist sie, wie das Calorimeter, als unbeweglich vorausgesetzt; allein wegen der Bewegung nehme ich $\alpha = 6$ an. Das Wichtigste in Allem diesen ist, daſs α eine sehr kleine Gröſse ist, also ein Fehler in derselben von keinem Belang seyn würde.

Wärme, abgegeben vom Phosphor zwischen t^0 und t'^0.

No. des Versuchs.	I.	II.	II^b.
M	1000	1000	1000
T	10,410	9,128	9,128
T'	12,661	11,972	11,742
a	−483	−272,8	−507,5
m	236	247,4	247,4
t	46,5	51	51
t'	12,8	12,1	11,9
μ	4,2	2	2
α	6	6	6
A	11,0106	12,2716	12,3282
Dauer	44',3	49',5	89',0
Umgebende Temp.	10°	10°,4	10°,4

Der zweite Versuch wurde bis zu 89 Minuten fortgesetzt, um den Werth von a, d. h. das Maaſs der Erkaltung, zu controliren; es ergab sich hiedurch als von genügender Genauigkeit. Denn von 49',5 bis 89',0 sank das Calorimeter um zwei Abtheilungen, entsprechend 0°,2304; dasselbe hat also, auſser dem Phosphor, 230,4 Wärme-Einheiten verloren. Angenommen der Phosphor sey um 0°,2 erkaltet und seine specifische Wärme bei 12° sey 0,18, so findet man, daſs er 9 Wärme-Einheiten verloren hat. Der gesammte Verlust beträgt also 239,4. Die Tafel giebt 234,7, mithin beträgt der Unterschied nur 2 Procent, und sehr möglich ist, daſs der Phosphor nicht um 0°,2 gesun-

ken ist, denn da er starr und mitten in der Wassermasse war, so muſste er weniger rasch erkalten als sie.

Nimmt man $c=0,18$ zwischen 8° und 12°, so geben die beiden Werthe von A, mit dem Mittel aus den beiden von Hrn. Regnault gefundenen Werthen von A_1 combinirt, $C=0,2068$ und $C=0,2022$, wovon das Mittel $C=0,2045$.

Erforderliche Wärme zum Schmelzen des Phosphors.

Bezeichnet man immer durch A die Wärme, welche die Gewichts-Einheit von der etwas über dem Schmelzpunkt τ liegenden Temperatur t bis zu der dem Nullpunkt nahen Temperatur t' verliert, durch C und c die specifischen Wärmen im flüssigen und starren Zustande, so wie durch l die latente Wärme, so hat man:

$$l = A - C(t - \tau) - c(\tau - t').$$

Eben fanden wir $C=0,2045$, und was c betrifft, so haben wir es zwischen $-21°$ und $+7°$, d. h. hinreichend entfernt vom Schmelzpunkt, um den Phosphor als wirklich erstarrt zu betrachten, gleich 0,1788 gefunden. Der zwischen 10° und 30° gefundene Werth muſs also, wie Hr. Regnault bemerkt, schon einen Theil der Schmelzwärme einschlieſsen. Wir nehmen hier also $c=0,1788$, und haben solchergestalt, für die beiden Werthe von A, $l=4,926$ und $l=5,142$, wovon das Mittel $l=5,034$.

Die Formel $(160+t)\delta=l$, welche wir zu prüfen beabsichtigen, giebt $l=5,243$, denn $t=44,2$ und $\delta=C-c$ $=0,0257$; der Unterschied beträgt nur $\frac{1}{25}$ des in Rede stehenden Werths.

In der Unwissenheit, in welcher man sich hinsichtlich der latenten Wärme befindet, hätte die Erfahrung 1, 2, 3, 10, 30, 50 Wärme-Einheiten für l geben können, ohne daſs man sich über eine Zahl mehr als über die andere wundern dürfte; denn da die latenten Wärmen durch nichts mit einander verknüpft sind, hätte man darin hundert gleich wahrscheinliche Zahlen gehabt. Allein man hat hier eine Formel, die schon die latente Wärme des Wassers giebt, nicht bloſs bei Null, sondern auch bei anderen Tempera-

Digitized by Google

turen, bei denen die Erstarrung beginnen kann, und die inmitten dieser hundert Zahlen eine auswählt, die kaum von der wahren abweicht. Man begreift, daſs eine solche Formel eine fortgesetzte Prüfung verdient, und dabei Aussicht ist, ein Naturgesetz in dieser Untersuchung aufzufinden. Provisorisch können wir sagen, wenigstens für das Wasser und den Phosphor, zwei so verschiedene Substanzen, daſs die latente Schmelzwärme gleich ist dem Unterschiede der specifischen Wärme im starren und flüssigen Zustande, so oft genommen als Grade zwischen dem gewöhnlichen Nullpunkt und -160° vorhanden sind.

Wir vernachlässigen hier den kleinen Unterschied zwischen dem Werth 5, welchen der Versuch giebt, und dem 5,2, welchen die Theorie liefert. Wären die Unterschiede niemals beträchtlicher, möchten sie wirklich von Beobachtungsfehlern herrühren oder nicht, so würde das Gesetz ohne Schwierigkeit annehmbar seyn. Das Dulong-Petit'sche Gesetz über die specifische Wärme der Atome ist immer als ein Naturgesetz betrachtet worden, ungeachtet der Abweichungen, die Herr Regnault nachgewiesen und gemessen hat.

Man könnte einwerfen, daſs, da die specifische Wärme im starren Zustand zwischen -21° und $+7^{\circ}$ gleich 0,1788 gefunden worden, sie bei -21° und darunter kleiner seyn könne. Dieſs würde δ vergröſsern und dadurch für l ein zu starker Werth entstehen. Hierauf erwiedere ich, daſs die specifische Wärme der starren Körper, sobald man in einem gewissen Abstand vom Schmelzpunkt bleibt, ungemein langsam abnimmt. Wenn also der Werth von c, im Moment wo er beinahe fest wird, geringer als 0,1788 ist, so muſs der Unterschied sehr klein seyn. Dagegen hätte man weit mehr Gründe zu der Annahme, daſs die specifische Wärme im flüssigen Zustand dicht über dem Schmelzpunkt (und dort muſs man sie zum Vergleiche nehmen, wie man aus dem physikalischen Sinn der Formel ersehen wird) kleiner als 0,2045 sey; dieſs würde δ verringern und den theoretischen Werth 5,2 dem von der Erfahrung gegebenen

Werth 5 näher bringen. Allein, ich wiederhole es, selbst stärkere Abweichungen würden hier ohne Belang seyn, und ehe ich untersuche, ob sie wirkliche oder von Beobachtungsfehlern herrührende sind, werde ich nachsehen, ob das Gesetz sich auch für andere Substanzen bestätige.

Schmelzpunkt des Schwefels; specifische Wärme im flüssigen Zustand.

Ueber den Schmelzpunkt des Schwefels ist man nicht einig; die vorhandenen Zahlen schwanken von 108° bis 114°. Indem ich, wie man es muſs, als Schmelzpunkt des Schwefels die Temperatur nahm, bei welcher er während des Erstarrens gesteht, fand ich, daſs dieser Punkt sich verändert, je nach der Art, wie man den Schwefel, um ihn zu schmelzen, erhitzt hat. Erhitzt man ihn ohne Vorsicht, so sinkt der Schmelzpunkt, wenn die Temperatur über 150° C. steigt; man findet ihn bei 112° oder 110° C., er ist nicht strenge fest; zugleich krystallisirt der Schwefel schlecht und nimmt nicht sogleich seine hellgelbe Farbe an, obwohl er nicht bis zum Dickwerden und bis zur Annahme einer rothen oder braunen Farbe erhitzt worden ist. Diese Anomalien vermeidet man, wenn man ihn möglichst wenig erhitzt, doch gerade so stark, um ihn in's Schmelzen zu bringen. Während der Krystallisation bleibt dann das Thermometer, nachdem wegen des nicht eingetauchten Stiels die nöthige Berichtigung gemacht ist, sehr nahe bei 115° C. stehen.

Bekanntlich erleidet der Schwefel in sehr merklicher Weise eine Ueberschmelzung; Faraday hat ihn bei gewöhnlicher Temperatur flüssig gesehen; ich habe ebenfalls diese Beobachtung zu machen Gelegenheit gehabt. Schwefeltropfen, die auf einem bis zu 12° oder 15° C. herabgesunkenen Thermometer zurückgeblieben, waren noch nach mehren Stunden flüssig und durchsichtig. Durch Berührung mit einem Federbart brachte man sie zum Erstarren. Dieſs war Schwefel, der nicht überhitzt worden.

Ich habe die specifische Wärme des flüssigen Schwe-

fels zwischen 120° und 150° C., d. h. bei vollkommener Flüssigkeit desselben, gemessen. Der Schwefel war, wie das Eis und der Phosphor, in cylindrischen Flaschen von dünnem Messingblech enthalten. Diese Flaschen, versehen mit einem Thermometer und eingeschlossen in ein Besteck, wurden in siedenden Lösungen entweder von salpetersaurem Natron oder Chlorcalcium erhitzt. Diese Lösungen sind wegen ihres Siedens, das die Gleichheit der Temperatur verbürgt, dem Oelbade vorzuziehen. Was die noch wichtigere Constanz der Temperatur betrifft, so ist man derselben bei dem salpetersauren Natron ohne Weiteres sicher, denn die gesättigte Lösung dieses Salzes kocht bei 120° C., und wenn sich etwas Salz niederschlägt, ändert sich der Siedpunkt dadurch nicht merklich; überdieſs kann man das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzen. Beim Chlorcalcium ist man hiezu etwas häufiger genöthigt, wenn man es z. B. auf 150° C. halten will. Die Lösung, die bei diesem Punkte kocht, ist noch nicht gesättigt, und daher steigt die Temperatur, in dem Maaſse, als das Wasser verdunstet. Setzt man aber von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu und regelt das Feuer, so ist es leicht, die Schwankungen in sehr engen Gränzen zu halten.

Der zuvor bei möglich geringster Erhitzung geschmolzene Schwefel wurde in eine Flasche geschüttet, die hinreichend heiſs war, damit er darin nicht gestände. Er war sonach vom Anfang an sehr nahe auf der Temperatur des Bades. Als der Unterschied auf einige Zehntelgrade zurückgekommen, wurde das durch eine Weingeistlampe im Sieden erhaltene Bad mit der Büchse, welche es einschloſs, in ein benachbartes Gemach gebracht, worin das Calorimeter, geschützt durch Schirme, aufgestellt war. Die Eintauchung geschah dann, nachdem das Thermometer aus dem Schwefel gezogen worden war. Vorherige Versuche, bei denen man es darin gelassen hatte, erlaubten die Temperatur in der Axe des Cylinders zu verschiedenen Zeiten der Erkaltung anzugeben. Die mittlere Temperatur des Schwefels wurde berechnet, wie es beim Phosphor und Eise angege-

ben ist. Um diese Temperatur und zugleich die Messung der Erkaltung zu controliren, verlängerte man die Versuche beträchtlich und berechnete sie für zwei verschiedene Dauer, z. B. für eine und für anderthalb Stunden. Die dadurch erhaltenen Resultate waren fast identisch.

Der Wärmeverlust beim Manöver des Eintauchens wurde berechnet wie beim Phosphor; nur nahm man, da der Temperaturüberschuſs hier drei oder vier Mal so groſs war, $a = 15$ oder 20 Wärme-Einheiten, je nachdem der Schwefel sich auf 120° oder 150° befand. Die Formeln und Bezeichnungen sind dieselben wie beim Phosphor.

Wärme, abgegeben vom Schwefel von 120° und von 150° C. an (von t bis t').

No. des Vers.	I.	I^b.	II.	III	III^b.	IV.
M	1000	1000	1000	1000	1000	1000
T	16,791	16,791	16,692	19,077	19,077	17,610
T'	23,660	22,915	23,495	24,756	24,295	24,181
a	−1206,7	−2011,3	−1348,1	−1134	−1596	−1010,6
m	276	276	278	231,2	231,2	260,1
t	119,5	119,5	118,8	119,8	119,8	119,1
t'	24,1	23,2	24	25,2	24,5	24,6
μ	2,2	2,2	2,4	2	2	2
α	15	15	15	15	15	15
A	28,554	28,763	28,556	28,532	28,709	28,480
Dauer	55′ ,5	85′,5	50′,5	58′,5	82′	50′
Umgeb. Temp	18°	18°	17°,5	20°	20°	19°

No. des Vers.	IV^b.	V.	V^b.	VI.	VI^b.	VII.
M	1000	1000	1000	1000	1000	1000
T	17,610	9,978	9,978	9,896	9,896	11,052
T'	23,490	16,115	15,433	16,700	15,778	17,850
a	−1745,7	−1485,6	−2214,7	−3021,4	−3994,8	−2725,3
m	260,1	247,2	247,2	264	264	254,8
t	119,1	119,3	119,3	146,6	146,6	147,1
t'	23,8	16,6	15,6	17,2	16	18,3
μ	2	2,25	2,25	2,16	2,16	1,9
α	15	15	15	20	20	20
A	28,644	29,958	30,140	36,241	36,418	36,494
Dauer	82′	54′	86′	85′	119′	82′
Umgeb. Temp	19°	10°,3	10°,3	10°,1	10°,1	11°,5

Um die specifische Wärme des Schwefels im flüssigen Zustande zu berechnen, werde ich zunächst die Versuche V und V^b, so wie VI und VI^b betrachten, da sie an einem selben Tage und unter ganz vergleichbaren Umständen angestellt sind.

Hr. Regnault fand 0,20259 für die specifische Wärme des starren Schwefels zwischen 13° und 97° C. Ich werde 0,2 für die Nähe von 20° annehmen, und hienach die Versuche auf die Endtemperatur von 16°, von der sie sehr wenig abweichen, zurückführen. So habe ich:

$$\left.\begin{array}{ll} V & 30,0779 \\ V^b & 30,0596 \end{array}\right\} \text{Mittel } 30,0687 \text{ von } 119°,3 \text{ bis } 16°,$$

$$\left.\begin{array}{ll} VI & 36,4810 \\ VI^b & 36,4178 \end{array}\right\} \text{Mittel } 36,4494 \text{ von } 146°,7 \text{ bis } 16°,$$

woraus:

$$C = 0,2337 \text{ zwischen } 146°,7 \text{ und } 119°,3.$$

Man kann nun die Versuche der Tafel auf dieselben Gränzen zurückführen; der so eben gefundene Werth von C ist für diese kleine Berichtigung von ganz hinreichender Genauigkeit. So findet man im Mittel:

36,5818	Wärme-Einheiten zwischen	146°,6 und 16°
30,1768	- - -	119 ,3 und 16°

und dieſs giebt:

$$C = \frac{6^w,405}{27°,3} = 0,2346.$$

Da die Versuche V und VI, wie schon gesagt, unter vergleichbaren Umständen angestellt sind, und überdieſs der Werth 0,2337, den sie für C geben, sehr wenig von dem eben gefundenen abweicht, so werde ich das Mittel $C = 0,234$ annehmen.

Erforderliche Wärme zum Schmelzen des Schwefels.

Für die latente Wärme des Schwefels giebt die Erfahrung:

$$l = A - C(t - \tau) - c(\tau - t').$$

Nun haben wir:

$A = 30,1768 \quad C = 0,234 \quad c = 0,2$
$\tau = 115 \quad t = 119,3 \quad t' = 16,$

es kommt also:

$$l = 9,368.$$

Das Gesetz, welches wir prüfen wollen, giebt:

$$l = (160 + t)\,\delta.$$

Hier ist t der Schmelzpunkt τ, d. h. 115°, und $\delta = C - c = 0,034$, also:

$$l = 9,350.$$

Erfahrung und Theorie geben also beinahe einerlei Resultate.

Ein so vollkommener Einklang ist bei Fragen dieser Art kaum zulässig; er wäre für die Bewahrheitung des Gesetzes sogar unnöthig, und ich zweifle, ob er wirklich existire. Sehr möglich, daſs in niederen Temperaturen $c < 0,2$; allein möglich ist auch, daſs, nahe beim Schmelzpunkt, $C = 0,234$, und damit der Einklang verbleibe, ist es nicht nothwendig, daſs der Unterschied bei C so groſs sey als bei c. Wenn z. B. c um 0,1 und C um 0,05 abnimmt, ist der Einklang noch sehr groſs. Vorläufig kann man den Schluſs ziehen, daſs der Schwefel eine sehr merkwürdige Bestätigung des Gesetzes darbiete.

Nachdem ich das Gesetz für Substanzen bestätigt habe, die bei 0°, bei 44° und bei 115° schmelzen, will ich Körper nehmen, die bei einer höheren Temperatur schmelzen. Dazu nehme ich Salze, weil deren specifische Wärme beträchtlich ist.

Das in einem Glaskölbchen, Fig. 15, Taf. II, geschmolzene Salz wird in einer Darre (Fig. 16) erhitzt und dann in eine Art von Schacht (*puits*) hinabgelassen, der sich trokken mitten im Calorimeter befindet. Dieser Schacht besteht aus zwei Cylindern A und B (Fig. 17), die durch eine mit Quecksilber gefüllte Rinne (*joint hydraulique au mercure*) vereinigt sind. Sobald das Kölbchen auf den Boden des Schachts gebracht ist, läſst man einen Deckel C hinab, der durch dieselbe Quecksilber-Rinne schlieſst. Nimmt man nun den oberen Cylinder fort, so findet sich der Schacht in eine allseitig von Wasser umgebene Büchse ver-

wandelt, die bloſs durch das Haarröhrchen des Deckels nach auſsen communicirt.

Salpetersaures Natron, dessen Schmelzpunkt, specifische Wärme im flüssigen Zustand, und latente Schmelzwärme.

Der Schmelzpunkt des salpetersauren Natrons wird nicht in Handbüchern angegeben; ich fand ihn $=310^{\circ},5$ des Luftthermometers. Es ward dabei ein Quecksilberthermometer angewandt, das bis zum Nullpunkt im Salze stand; der übrige Theil befand sich im Mittel bei 18°. Nun zeigte es 298°; die Berichtigung für den nicht eingetauchten Theil ist:

$$\frac{298\,(298-18)}{6300-298}=13^{\circ},9,$$

was 311°,9 giebt. Nach Hrn. Regnault's Vergleichungstafel ist dort das Quecksilberthermometer um 1°,4 dem Luftthermometer voraus; man hat also an diesem Thermometer $\tau=310^{\circ},5$. Sehr nahe dasselbe Resultat erhielt ich mit andern Thermometern, für welche die Berichtigung wegen des Stiels eine andere war.

Die Ueberschmelzung scheint bei diesem Salze nicht bedeutend zu seyn. Ich sah das Thermometer nur 3° unter den Punkt fallen, bei dem es während des Erstarrens gestand. Ich operirte freilich ohne Vorsichtsmaſsregeln zum Verlangsamen der Erkaltung.

Die specifische Wärme des salpetersauren Natrons bestimmte ich zu 430° und 320°. Nachstehend die Tafel von vier Versuchen. Die Bezeichnungen und die Formeln sind dieselben wie beim Phosphor: nur ist hier $\alpha=0$, wegen einer Compensation, von der ich schon gesprochen. Was die Endtemperatur des Salzes betrifft, so habe ich, um sie sehr angenähert zu erhalten, die Versuche etwa zwei Stunden fortgesetzt oder vielmehr so lange, bis das Salz keine merkliche Wärme mehr an das Calorimeter abtrat; dieſs erkannte man an den Gang der Erkaltung, welcher zuletzt sehr nahe derselbe ward, wie wenn die Büchse leer war

Ich nahm an, daſs dann die Temperatur des Salzes nicht mehr als etwa 0,5 Grad höher als die des Bades war.

Hrn. Regnault's Versuche gaben $c = 0{,}27821$ für die specifische Wärme des salpetersauren Natrons zwischen 0° und 100°; man ist dabei so weit vom Schmelzpunkt, daſs man die specifische Wärme als constant betrachten kann.

Wärme, abgegeben vom salpetersauren Natron, von 320° und von 430° an.

No. des Versuchs.	I.	II.	III.	IV.
M	1020	1020	1020	1020
T	16,707	15,794	14,195	13,878
T'	26,251	24,868	20,721	22,449
a	—3359	—2050,6	— 685,3	1081,8
m	86,63	59,21	46,36	49,65
t (Quecksilber)	323	422	331	441,6
t (Luft)	321,2	412	329	430
t'	26,5	25,5	21	23
μ	1,07	0,65	1,09	0,85
A	147,381	186,706	151,124	190,719
Dauer	2h 8'	1h 52'	2h	1h 36'
Umgeb. Temp.	20°,2	20°	18°,5	19°

Die Versuche I und II geben $C = 0{,}4300$; III und IV geben $C = 0{,}3975$. Das Mittel ist:

$$C = 0{,}413.$$

Was die latente Wärme betrifft, so ergeben sich die beiden Werthe 62,768 und 63,182, wovon das Mittel ist:

$$l = 62{,}975.$$

Jetzt können wir sehen, ob sich die Formel bewähre. Wir haben:

$$\delta = C - c = 0{,}13479 \qquad t = 310{,}5.$$

Die Formel giebt also:

$$l = (160 + t)\,\delta = 63{,}4.$$

Auch hier also eine recht merkwürdige Uebereinstimmung. Der Unterschied beträgt noch nicht 0,5 Wärme-Einheit oder $\frac{1}{126}$ der zu messenden Gröſse. Da hier l und und δ sehr beträchtlich sind, so hat die Bestätigung einen groſsen Werth; man müſste die Beobachtungsfehler über alle Wahrscheinlichkeit vergröſsern, wenn die Formel aufhören

sollte, l mit hinreichender Genauigkeit zu geben. Ueberdieſs darf man nicht vergessen, daſs das in Rede stehende Gesetz nur ein angenähertes seyn kann.

Specifische Wärme des salpetersauren Kalis im flüssigen Zustand; latente Schmelzwärme.

Hr. Regnault hat $c = 0,23875$ gegeben, als specifische Wärme des salpetersauren Kalis zwischen 0° und 100°.

Für den Schmelzpunkt fand ich $\tau = 342$ mit dem Quecksilberthermometer, was 339° des Luftthermometers entspricht.

Durch dasselbe Verfahren, wie beim salpetersauren Natron, maſs ich beim salpetersauren Kali die Wärme, die es von zwei Temperaturen, an einer dem Schmelzpunkt nahen und einer von ihm hinreichend entfernten, abgiebt. Ich gebe hier die Resultate dreier Versuche. Der erste bot mehre Zufälligkeiten dar; namentlich wurde der Deckel durch den Draht des Umrührers abgehoben und ungefähr 2 Grm. Wasser verschüttet. Der Werth von A ist sicher zu klein, aber der Versuch ist gut, wenigstens um eine Gränze anzugeben. Was die beiden anderen betrifft, so wurden sie ohne Unfall und unter recht vergleichbaren Umständen angestellt.

Wärme, abgegeben vom salpetersauren Kali, von 350° und 435° an.

No. des Versuchs.	I.	II.	III.
M	1020	1020	1020
T	16,021	16,076	17,107
T''	22,563	24,062	23,831
a	−1302	−2829	−1591
m	63,34	81,57	52,94
t (Quecksilber)	351	365	447,6
t (Luft)	347,7	361	435
t'	23	25	24,5
μ	0,726	1,24	0,708
A	122,183	129,438	154,116
Dauer	2h 5′	2h 7′	1h 41′
Umgebende Temp.	19°,9	19°,5	19°,9

Der erste Versuch, combinirt mit dem dritten, giebt $C = 0,3698$, einen zu groſsen Werth, und $l = 43,7906$, ei-

nen zu geringen Werth, wegen der erwähnten Unfälle, die den Werth von A verringerten.

Der zweite und dritte geben $C=0,33186$ und $l=47,371$, sicher genauere Werthe.

Mit diesem letzten Werth von C und dem von Hrn. Regnault für c gefundenen, giebt das Gesetz für den theoretischen Werth von l:

$$(160+t)\,\delta=(160+339)\,(0,33186-0,23875)=46,462.$$

Der Unterschied mit der vom Versuch gegebenen Zahl beträgt nicht $\frac{1}{30}$.

Uebersicht der vorstehenden Bestimmungen. Gesetz der latenten Schmelzwärme.

Fassen wir die bisher gegebenen Resultate in einer Tafel zusammen:

	Schmelz-punkt.	Specifische Wärme im starren Zustand.	Specifische Wärme im flüssigen Zustand.	Latente Wärme gefunden.	Latente Wärme berechn.
Wasser	0°	0,504	1,0000	79,25	79,20
Phosphor	44 ,2	0,1788	0,2045	5,034	5,243
Schwefel	115	0,20259	0,234	9,368	9,350
Salpetersaures Natron	310 ,5	0,27821	0,413	62,975	63,4
Salpetersaures Kali . .	339	0,23875	0,33186	47,371	46,462

Wir sehen also, daſs die Formel

$$(160+t)\,\delta=l$$

sich bewährt für sehr verschiedenartige Substanzen, deren latente Wärme von 5 bis 79 Wärme-Einheiten, und deren Schmelzpunkt von 0° bis 340° geht. Wir können also sagen, wenigstens für die in der Tafel enthaltenen Substanzen, daſs *die latente Schmelzwärme gleich sey dem Unterschiede der specifischen Wärme im starren und flüssigen Zustand, so oft genommen als es Grade giebt vom Punkte der Aenderung des Aggregatzustands an bis zu* **160** *Graden unter Null.*

Um die ganze Erstreckung dieses Gesetzes zu zeigen, ist es gut daran zu erinnern, daſs die latente Wärme einer und derselben Substanz keine feste, unveränderliche

Gröſse ist, daſs sie vielmehr, wie wir gezeigt haben, nach der Temperatur, bei welcher die Zustandsänderung geschieht, verschieden ist. So z. B. entwickelt das Wasser, wenn es bei —10° erstarrt, 79,2 Wärme-Einheiten, aber wenn es bei —10° erstarrt, nur 74,2. Alle diese Fälle werden vom obigen Satz umfaſst.

Die Formel

$$(160+t)\,\delta = l$$

ist noch eines anderen Ausdrucks fähig, welcher einen merkwürdigen Sinn hat. Zu dieser Auslegung bemerke ich, daſs wenn man unter Grad die Temperaturveränderung versteht, die von einer gleichen Wärmemenge bewirkt wird, oder, anders gesagt, wenn man Grade von gleicher Capacität nimmt, dieselbe Temperatur für verschiedene Körper durch verschiedene Zahlen ausgedrückt wird; doch ist der Unterschied im Allgemeinen sehr klein. Nach den Versuchen von Dulong und Petit überschreitet, z. B. für Glas, Kupfer, Quecksilber und Platin, obwohl sehr verschiedenartige Substanzen, der Unterschied nicht 4 Grad auf ein Intervall von 300. Ich werde also vorläufig diesen kleinen Unterschied vernachlässigen.

Seyen nun c und C die specifischen Wärmen im starren und flüssigen Zustand, so wird $(160+t)c$ die Zahl von Wärme-Einheiten seyn, die in der Gewichts-Einheit bei starrem Zustande von $-160°$ bis $t°$ enthalten sind. Fügen wir die latente Wärme l hinzu, so haben wir die Wärme, die in der Flüssigkeit zwischen denselben Gränzen enthalten ist. Da nun $C - c = \delta$, so folgt als erfahrungsmäſsiges Resultat:

$$(160+t)\,c + l = (160+t)\,C,$$

d. h. *die Wärme, die man einer flüssigen Masse entziehen müſste, um sie auf —160° C. zu erkalten, läſst sich berechnen, wie wenn diese Masse flüssig bliebe, und ohne daſs man sich zuvor mit den Aenderungen des Aggregatzustandes und der specifischen Wärme zu beschäftigen braucht.*

Will man z. B. wissen, wie viel Wärme 1 Kilogrm. Wasser beim Erkalten von 0° auf —160° C. verliert?

Dazu braucht man nur das 160fache der specifischen Wärme des flüssigen Wassers zu nehmen, ohne sich darum zu kümmern, ob es in diesem Zwischenraum gefriere oder nicht. Dieſs giebt 160 Wärme-Einheiten. Um die Richtigkeit dieser Zahl zu erweisen, sage ich: das Kilogramm Wasser von 0° verliert beim Gefrieren 79,25 Wärme-Einheiten. Das dadurch gebildete Eis hat eine specifische Wärme gleich 0,504, verliert also 160×0,504 = 80,64 Wärme-Einheiten. Dieſs macht im Ganzen 159,89 Wärme-Einheiten. Da nun die erwähnte Regel 160 giebt, so folgt, daſs sie ein beinahe richtiges Resultat liefert, ohne daſs man sich um die Aenderung des Aggregatzustands zu kümmern braucht. Die Vorgänge in Bezug auf den Wärmeverlust sind so, wie wenn das Wasser seinen flüssigen Zustand behielte.

Eben so: Wie viel Wärme müſste man einem Kilogramm Schwefel geben, um ihn von —160° C. auf +140° C. zu bringen? Gemäſs der Regel und ohne mich um die Zustandsänderung zu kümmern, benehme ich mich, wie wenn der Schwefel flüssig wäre. Seine specifische Wärme ist dann 0,234. Das Intervall beträgt 300 Grad; also ist die erforderliche Wärme 300×0,234 = 70,2 Wärme-Einheiten. Zur Prüfung mache man den Calcul mit Bezug auf die Aenderung des Zustands und der specifischen Wärme; man findet 70,9. Der Unterschied 0,7 ist nur 0,01 des in Rede stehenden Werths.

Bemerke man wohl, daſs wenn man die Regel auf irgend eine andere Temperatur als —160° C. anwendete, falsche Resultate entstehen würden, d. h. dann nicht mehr eine Gleichheit zwischen den mit und ohne Zustandsänderung verlorenen Wärmen stattfinden würde. Ein Kilogrm. Wasser von Null z. B., welches gefriert und auf 100° C. erkaltet, verliert 79,25 + 100×0,504 = 129,6 Wärme-Einheiten, während man nur 100 fände, wenn man die Regel ohne Rücksicht auf die Aenderung des Zustands und der specifischen Wärme anwendete.

Die Temperatur —160° C. hat also etwas ganz Eigenthümliches. Wir haben zuvor gesehen, daſs der Unterschied

Digitized by Google

der beiden specifischen Wärmen, hinzugefügt von diesem Punkt an bis zum Schmelzpunkt, genau die latente Wärme zusammensetzt. Darauf haben wir gesehen, daſs die Wärme in einer Masse, die flüssig genommen und bis — 160° C. erkaltet worden, sich einfach aus der spec. Wärme der flüssigen, und ohne Kenntniſs der der starren Masse und der latenten Wärme berechnen läſst. Sicher sind dieſs merkwürdige Eigenschaften, die einer Erklärung bedürfen. Nun giebt es eine ganz natürliche, die wir in einer anderen Abhandlung entwickeln werden, nämlich: daſs bei — 160° C. keine Wärme mehr in den Körpern vorhanden ist.

IV. *Ueber die Farben der Metalle;* *von Hrn.* J. Jamin.

(*Ann. de chim. et de phys.*, *Ser. III*, *T. XXII*, *p.* 311.)

Als Newton an dünnen Blättchen die Eigenschaft, weiſses Licht zu zersetzen, auffand, gesellte er das Phänomen der Farbigkeit der Körper dem der Farbenringe bei, und glaubte es durch die Annahme zu erklären, daſs die farbigen Substanzen das Licht nicht bloſs an ihrer Oberfläche, sondern auch in einer gewissen Tiefe reflectiren. Diese eben so sinnreiche als unscharfe Theorie, welche hätte entweder bestätigt oder widerlegt werden müssen, ist bisher nicht weiter entwickelt worden, und somit hat die Frage über die Färbung der Körper durch Reflexion keinen Fortschritt gemacht; indeſs, wenn auch die Arbeiten der Physiker nicht zum Zweck hatten diese Frage zu lösen, so hatten sie doch zur Folge, daſs sie sehr vereinfacht wurde.

Fresnel, sich auf durchsichtige Substanzen beschränkend, behandelte das Problem der Reflexion an deren Oberfläche, und entwickelte die Formeln, welche die reflectirte Lichtmenge in Function eines einzigen Datums, des Brechverhältnisses der Substanz, ausdrücken. Mittelst dieser For-

Formeln wäre man dann im Stande, indem man dem Brechverhältnisse successive die den verschiedenen Farben des Spectrums entsprechenden Werthe beilegte, die reflectirten Intensitäten dieser Farben zu berechnen, und somit durch den Newton'schen Farbenkreis die Farbe des reflectirten Bündels zu bestimmen; allein da die Brechverhältnisse, vom Roth an bis zum Violett, sehr schwache Veränderungen erleiden, so würde man die Verhältnisse der einfachen Strahlen in dem reflectirten Lichte beinahe eben so finden, wie sie im weiſsen Lichte sind. Dieſs Resultat, welches die Erfahrung bestätigt, würde bei durchsichtigen Körpern nur von mäſsigem Interesse seyn; allein bei den Metallen würde man durch Verfolgung desselben Ganges die Färbung, welche dieselben durch irgend eine Anzahl von Reflexionen des weiſsen Lichtes erleiden, vollständig erklären. Dieſs zu zeigen, habe ich mir in dieser Abhandlung vorgesetzt.

Die Intensitäten des an Metallen reflectirten Lichts berechnen sich mittelst theoretischer Formeln, welche vollkommen mit der Erfahrung übereinstimmen, und welche als Constanten zwei Gröſsen enthalten, die mit den zahlreichen Erscheinungen der Metall-Polarisation verknüpft sind und mittelst dieser bestimmt werden können. Diese Constanten sind: 1) die Incidenz, bei welcher nach zwei Reflexionen an parallelen Spiegeln die Polarisation wieder hergestellt wird; 2) das Azimut der Polarisation des bei dieser Incidenz reflectirten Strahls, wenn das ursprüngliche Azimut 45° ist.

Wir sind also genöthigt, diese beiden Constanten zu bestimmen, indem wir die Hauptstrahlen des Spectrums successive an Metallen reflectiren lassen. Diese Bestimmung erfordert einige Details, in welche wir eingehen wollen.

Wenn zwei übereinstimmende, nach den Hauptazimuten gerichtete Schwingungen einen Metallspiegel unter verschiedenen Neigungen treffen, so erlangen sie eine Phasendifferenz, welche von der streifenden Incidenz bis zur lothrechten Reflexion abnimmt, und bei der Haupt-Incidenz, die

wir bestimmen wollen, den Werth einer Viertelwelle erlangt. Nach 2, 4, 6 ... Reflexionen wird dieser Phasen-Unterschied offenbar $\frac{2}{4}$, $\frac{4}{4}$, $\frac{6}{4}$ ... Wellen; und folglich wird ein ursprünglich nach irgend einem Azimut polarisirter Strahl wieder einen geradlinigen polarisirten Strahl hervorbringen, sobald er eine gerade Zahl von Reflexionen unter der Haupt-Incidenz erfährt, die eben dadurch bestimmt werden kann.

Nennen wir a das Polarisationsazimut des einfallenden Strahls, den wir nach den Azimuten 90° und 0° in zwei polarisirte Bündel zerlegen wollen; die Amplituden derselben werden $\sin a$ und $\cos a$ seyn. Wenn diese beiden Bündel an einem Metall bei der Haupt-Incidenz reflectirt werden, so wird das Verhältnifs ihrer Amplituden, indem es sich bei jeder Reflexion durch einen constanten Factor k multiplicirt, nach 2, 4, 6 ... Reflexionen:

$$k^2 \tan a \ , \ k^4 \tan a \ , \ k^6 \tan a \ \ldots \ ;$$

und da der Phasenunterschied dieser Bündel einer genauen Zahl von halben Wellen gleich ist, so vereinigen sie sich zu einem geradlinig polarisirten Strahl in den Azimuten x', x'', x''' deren absoluter Werth ausgedrückt wird durch die Formeln:

$$\tan x' = k^2 \tan a \ , \ \tan x'' = k^4 \tan a \ , \ \ldots$$

Man kennt a; mifst man nun x', x'', x''', so zieht man aus diesen Formeln die Werthe von k^2, k^4, k^6, die zur Auffindung von k dienen.

Kurz die Methode des Experimentirens kommt darauf zurück:

1) den einfachen Strahl, mit dem man operiren will, in irgend einem Azimut a zu polarisiren;

2) die gemeinschaftliche Incidenz, bei welcher die Polarisation nach 2, 4, 6 ... Reflexionen hergestellt wird, aufzusuchen, wodurch man die erste Constante erhält;

3) die Azimute x', x'', x''' zu messen, mittelst deren man die zweite Constante k berechnen kann, die wir von nun an mit $\tan A$ bezeichnen werden.

Es bleibt nur noch übrig das Detail der Versuche und die zu nehmenden Vorsichtsmafsregeln kennen zu lehren.

In den *Annal. de chim. et de phys.*, *Ser. III*, *T. XIX*, *p.* 301 [1]) habe ich bereits den Apparat beschrieben, der mir zu ähnlichen Bestimmungen diente. Er besteht:

1) aus einem getheilten horizontalen Kreise auf einem Fuſsgestell;

2) aus einem am Kreise befestigten und auf dessen Mittelpunkt gerichteten Rohre, welches ein das Licht polarisirendes Nicol'sches Prisma trägt;

3) aus einem um den Mittelpunkt drehbaren Rohre, versehen mit einem verticalen getheilten Kreise, der mittelst eines doppeltbrechenden Prismas das Azimut der reflectirten Strahlen messen läſst;

4) aus einer Metalltafel im Centro des Apparats, versehen mit einer Alhidade, die ihre Verschiebungen am getheilten Kreise miſst;

5) auf dieser Tafel befinden sich zwei verticale Metallplatten, an welche man die Metallspiegel legt; ihr gegenseitiger Abstand läſst sich beliebig vergröſsern oder verringern, um die Anzahl der Reflexionen zwischen den Spiegeln abändern zu können.

Nachdem die Richtungen der Hauptschnitte wohl bestimmt waren, polarisirte ich das Licht in einem Azimut ($+a$), und bestimmte die Incidenzen und Azimute der nach 2,4 und 6 Reflexionen wieder hergestellten Polarisation, indem ich die Spiegel anfangs rechts und dann links gegen den Strahl neigte. Dieſs ändert das Zeichen der Fehler, die durch einen Mangel an Senkrechtheit der Platten oder eine schlechte Bestimmung des Nullpunkts der Incidenzen veranlaſst sind. Somit erhielt ich für die Constanten sechs Beobachtungen. Da zweitens der Nullpunkt der Azimute unvollkommen bestimmt seyn konnte, so wiederholte ich dieselben Beobachtungen mit einem im Azimute ($-a$) polarisirten Licht. Das Mittel dieser beiden Reihen von Versuchen ist also nahezu berichtigt wegen der Fehler in Bestimmung der Merkzeichen.

1) Annalen, Ergänzbd. II, S. 443.

Da das Verhältniſs k für die meisten Metalle viel kleiner als Eins ist, so nehmen die Azimute x', x'', x''' bei Vervielfältigung der Reflexionen rasch ab, und der bei ihrer Messung begangene Fehler kann vergleichbar mit ihrem Werthe werden. Man muſs also diesen Abnahmen entgegenwirken, indem man a einen Werth nahe an 90° giebt.

Da der Apparat successiv durch die Haupt-Lichtstrahlen beleuchtet werden muſste, so bereitete ich ein sehr reines Spectrum. Man erblickt darin mit bloſsem Auge eine beträchtliche Zahl von Strichen, die als Merkzeichen dienen. Man fängt die verschiedenen einfachen Strahlen mit

Incidenzen und Azimute der wieder-

	Silber.		Glockengut.	
	Incidenz.	Azimut.	Incidenz.	Azimut.
Roth, äuſserstes	75° 45′	41° 37′	75 16′	29° 25′
Roth, mittleres	75 0	40 59	74 15	28 46
Orange	72 48	40 23	74 5	28 38
Strich *D*	72 30	40 9	73 28	28 24
Gelb	72 15	40 17	73 22	28 5
Strich *E*	71 30	40 19	72 20	25 31
Strich E^b			71 33	25 7
Strich *F*	69 34	39 46	71 21	23 55
Blau	68 11	39 55	70 47	23 26
Indigo	67 30	39 55	70 1	23 21
Strich *H*	66 12	39 50	70 2	23 21
Violett			70 11	22 31
Gränze des Violett	65 0	39 47	69 31	22 13

Incidenzen und Azimute der wiederhergestellten Polarisation.

	Kupfer.		Messing.	
	Incidenz.	Azimut.	Incidenz.	Azimut.
Roth	71° 21	28° 22′	71° 31′	29° 40′
Orange	70 0	26 0	70 27	29 3
Gelb	69 3	21 57	69 38	28 25
Grün	68 44	18 7	68 19	27 0
Blau	67 44	16 57	66 11	23 23
Indigo	67 30	16 30	65 35	19 57
Violett	66 56	15 57	64 16	17 38

Die Incidenzen der wiederhergestellten Polarisation variiren für alle Metalle mit der Brechbarkeit des einfallen-

dem Nicol'schen Prisma auf, läſst sie an den Spiegeln reflectiren und durch das doppelbrechende Prisma gehen. Durch die vielfachen Reflexionen werden sie hinreichend geschwächt, daſs das Auge ihren Glanz ertragen kann und ihre groſse Intensität sichert dadurch, daſs sie die Amplitude der Winkel, bei denen die Polarisation vollständig zu seyn scheint, sehr reducirt, die Genauigkeit der Messungen.

In folgender Tafel vereinige ich die Beobachtungen, welche ich bei mehren Metallen oder Legirungen angestellt habe; sie erlauben allgmeine Gesetze daraus zu ziehen und einige Beziehungen aufzustellen.

hergestellten Polarisation.

Stahl.		Zink.		Spiegelmetall.	
Incidenz.	Azimuth.	Incidenz.	Azimut.	Incidenz.	Azimut.
77° 52'	16° 20'	75° 45'	15° 50'	76° 45	29° 15'
77 4	16 29	75 11	17 9	76 14	28 37
76 37	16 33	74 51	18 16	74 36	27 15
76 40	16 48	74 27	18 45	74 7	27 21
76 26	16 50	73 43	20 0	73 36	27 10
75 47	17 30	73 28	21 13	73 35	25 52
75 41	17 31	73 14	21 46	73 27	26 0
75 8	18 29	72 32	22 44	73 4	26 15
75 23	19 10	71 45	23 36	72 1	27 15
74 51	19 38	71 24	24 49	71 22	27 56
74 32	20 7	71 18	25 18	71 56	28 0
74 3	20 26	70 49	25 50	71 22	27 56
73 19	21 12	70 4	26 26	70 42	28 30

den Strahls; überdieſs nehmen sie ab vom Roth bis zum Violett. Bei den durchsichtigen Substanzen nehmen die Brechungsindexe und folglich die Polarisationswinkel zu vom Roth bis zum Violett; bei den Metallen ist der Winkel der wiederhergestellten Polarisation derjenige, bei dem man das meiste Licht in der Einfallsebene polarisirt findet, und einige derselben nähern sich dermaſsen den durchsichtigen Substanzen, daſs die Polarisation bei ihnen beinahe vollständig ist. Es ist daher merkwürdig, daſs, ungeachtet dieser Analogie, bei den durchsichtigen Substanzen der Polarisationswinkel zunimmt und bei den Metallen die Incidenz der wiederhergestellten Polarisation abnimmt, vom Roth bis

zum Violett. Zeigt sich dieser Gegensatz immer? Dieſs läſst sich für jetzt nicht bejahen; es ist ein Punkt, der mir die Aufmerksamkeit der Physiker zu verdienen scheint.

Man kann bei den Metallen drei Klassen unterscheiden, und vermuthlich noch mehre, wenn man eine gröſsere Zahl von Körpern untersucht haben wird.

Silber, *Kupfer*, *Messing* und *Glockengut* zeichnen sich durch folgendes Gesetz aus. Wenn man vom Roth zum Violett übergeht, nehmen die Azimute zwischen ungleichen Gränzen ab; sie differiren beim Silber um 0°,50, während diese Dispersion beim *Glockengut* einen Winkel von 7° 12, umfaſst.

Eine zweite Klasse von Metallen, zu welcher *Zink* und *Stahl* gehören, bietet uns ein gerade umgekehrtes Gesetz dar. Die Azimute der wiederhergestellten Polarisation nehmen zu vom Roth bis zum Violett zwischen sehr verschiedenen Gränzen, wie im vorhergehenden Fall. Ein Metall endlich, das einzige, welches ich bisher beobachtete, nimmt zugleich Theil an beiden Kategorien, nämlich das *Spiegelmetall*; die Azimute nehmen ab vom Roth bis zum Grün, und nehmen zu vom Grün bis zum Violett.

Das Gesetz, welches diese zweite Constante mit der Wellenlänge verknüpft, scheint also sehr complicirt zu seyn, und alles läſst glauben, daſs jede Substanz ihre eigenthümliche Wirkung habe, sowohl hinsichtlich des Sinns als hinsichtlich der Strecke der Veränderungen, welche die Constante erleidet.

Ich unternehme es nun, die vorstehenden Bestimmungen zur Berechnung der Farbe eines jeden Metalls anzuwenden. Ich will kurz angeben, wie man dahin gelangt.

Man wird sich erinnern, daſs mehre Mathematiker die Gesetze der Polarisation an Metallen durch theoretische Formeln ausgedrückt haben. Ich habe die des Hrn. Cauchy durch zahlreiche Versuche bewährt gefunden. Es ist also erlaubt sie zur Berechnung der Intensität des von Metallen reflectirten Lichtes anzuwenden, und dieſs ist möglich, sobald man die eben bestimmten Constanten kennt.

Digitized by Google

Da offenbar diese Constanten mit der Brechbarkeit des Strahls variiren, so wird jede einfache Farbe des Spectrums nicht proportional reflectirt, und wenn man auf ein Metall ein Bündel weiſsen Lichtes fallen läſst, wird es im Allgemeinen nach der Reflexion gefärbt seyn. Es wird sich die Intensität eines jeden reflectirten Strahls berechnen lassen und somit durch die chromatische Regel Newton's auch die Farbe des Metalles. Es ist nun noch die Rechnung mit der Beobachtung zu vergleichen.

Die Formeln des Hrn. Cauchy sind für den allgemeinen Fall sehr verwickelt; aber ihre Hauptresultate sind leicht zu prüfen.

1) Bei der streifenden Incidenz sind alle gut polirten Metalle vollkommen weiſs.

2) Beleuchtet durch ein in der Einfallsebene polarisirtes Licht, zeigen sie eine eigenthümliche sehr blasse Farbe, vermischt mit einer vorherrschenden Proportion Weiſs.

3) Beleuchtet durch ein winkelrecht gegen die Einfallsebene polarisirtes Licht zeigen sie eine lebhaftere und weniger mit Weiſs gemengte Farbe.

4) Bei lothrechter Incidenz bleibt die eigenthümliche Farbe unverändert in ihrer Natur, und zwar bei jedem Azimut des einfallenden Strahls. Diesen letzten Fall, den einfachsten von allen, will ich hier in Detail behandeln.

Die Intensitätsformeln reduciren sich auf eine groſse Einfachheit. Wird die Intensität des einfallenden Strahls gleich eins gesetzt, so werden sie:

$$I = tang\,(\varphi - 45)$$

$$cot\,\varphi = cos\,2\,A\,sin\,2\left(arc\,tg\,\frac{1}{sin\,i_,\,tang\,i_,}\right),$$

$i_,$ bezeichnet die Incidenz der wiederhergestellten Polarisation. Um A zu erhalten, muſs man den Werth von k nehmen und setzen $k = tang\,A$.

Nach unseren Versuchen haben wir die reflectirten Intensitäten der Hauptstrahlen des Spectrums nach 1 und 10 Reflexionen berechnet und in folgender Tafel zusammengestellt.

Intensitäten des bei lothrechter Incidenz an

	Silber.		Glockengut.		Messing.	
	1.	10.	1.	10.	1.	10.
	Reflex.		Reflex.		Reflex.	
Roth	0,929	0,478	0,747	0,054	0,720	0,037
Orange	0,909	0,388	0,724	0,039	0,682	0,022
Gelb	0,905	0,369	0,705	0,030	0,662	0,016
Grün	0,902	0,357	0,630	0,010	0,619	0,008
Blau	0,878	0,273	0,591	0,005	0,528	0,001
Indigo	0,875	0,264	0,578	0,004	0,456	0,000
Violett	0,867	0,242	0,566	0,003	0,498	0,000

Bei Erörterung der vorstehenden Formeln sieht man, daſs wenn man die Werthe der beiden Constanten einzeln oder zugleich zu- oder abnehmen läſst, die reflectirten Intensitäten ebenfalls wachsen oder abnehmen; und da aus unseren Versuchen hervorgeht, daſs die Haupt-Incidenz von einem Metall zum andern wenig verschiedene Werthe erfährt, während das Azimut der wiederhergestellten Polarisation Variationen von 45 bis 0 Grad erleidet, so ist es erlaubt in allgemeiner Weise zu sagen, daſs die Metalle desto mehr Licht reflectiren, je gröſser dieses Azimut ist.

Machte man Spiegel aus den Metallen, die zu unseren Versuchen dienten, so würden sie der vorstehenden Tafel gemäſs sehr verschiedene Lichtmengen reflectiren, und das Spiegelmetall, welches sich wegen seiner Härte so gut zur Anfertigung von Teleskopen eignet, genügt keineswegs den Bedingungen des Glanzes, welche man vor Allem zu erfüllen suchen muſs. Diese Bemerkung zeigt, daſs dieſs Instrument eine recht wünschenswerthe Vervollkommnung erfahren würde, wenn man das Spiegelmetall durch Silber ersetzen könnte, welches ein Drittel mehr Licht reflectirt. Vielleicht wäre es nützlich, die Spiegel galvanisch zu versilbern; sie würden dadurch an Glanz gewinnen, ohne an Dauerhaftigkeit viel zu verlieren. Die Dünnheit und Gleichmäſsigkeit der Versilberung würde ihre Krümmung nicht stören und einer der gröſsten Mängel des Teleskops fände sich beträchtlich vermindert.

Die Metalle, welche zur ersten der von uns nach den

verschiedenen Metallen reflectirten Lichts.

Kupfer.		Spiegelmetall.		Stahl.		Zink.	
1.	10.	1.	10.	1.	10.	1.	10.
Reflex.		Reflex.		Reflex.		Reflex.	
0,682	0,022	0,692	0,035	0,609	0,007	0,576	0,004
0,623	0,009	0,654	0,014	0,600	0,006	0,594	0,005
0,540	0,002	0,632	0,010	0,599	0,006	0,602	0,006
0,470	0,000	0,625	0,009	0,593	0,005	0,616	0,008
0,434	0,000	0,606	0,006	0,608	0,007	0,628	0,009
0,423	0,000	0,599	0,005	0,604	0,006	0,635	0,010
0,405	0,000	0,599	0,006	0,599	0,006	0,636	0,011

optischen Eigenschaften aufgestellten Kategorien gehören, zeigen abnehmende Intensitäten vom Roth bis zum Violett, weil die beiden Constanten zugleich zwischen diesen Gränzen abnehmen; und nach diesem Gesetz kann man behaupten, daſs diese Metalle eine dem Roth nahe kommende Farbe besitzen. In der That fanden wir sie von einem mehr oder weniger orangefarbenen Gelb.

Da die Intensitäten nach mehren Reflexionen sich ergeben aus der zu einer durch die Anzahl der Reflexionen bestimmten Potenz der Intensitäten nach Einer Reflexion, so werden ihre Abnahmen vom Roth bis zum Violett desto rascher seyn als die Reflexionen zahlreicher sind; und die Metalle der ersten Kategorie streben einer rothen Farbe zu, die sie alle nach einer hinreichenden Zahl von Reflexionen annehmen müssen.

Bei der zweiten Klasse von Metallen wachsen die Azimute der wiederhergestellten Polarisation mit der Brechbarkeit der Strahlen, und da die reflectirten Intensitäten in gleichem Sinn wie die beiden Constanten variiren, so bewirkt die Verringerung der Intensitäten eine Abnahme der reflectirten Intensitäten vom Roth zum Violett, während diese durch den Anwuchs der Azimute sich zu vergröſsern suchen. Es kann also geschehen, daſs gewisse Metalle dieser Klasse mehr Roth als Violett reflectiren, und, wie die der ersten Klasse, orangefarben sind, während sich, aus umgekehrten Grunde, die Farbe einiger anderen dem Violett nähert. Begreiflich wird es auch Substanzen geben,

bei welchen eine umgekehrte Variation der Constanten die gegenseitigen Wirkungen derselben zerstört und folglich das reflectirte Licht weiſs ist. Mithin werden die Metalle dieser Klasse nicht wie die der ersten eine auf die weniger brechbaren Theile des Spectrums begränzte Farbe haben, sondern alle Farben darbieten können. Indeſs ist einleuchtend, daſs umgekehrte Variationen der Constanten die Variationen der Intensitäten auf sehr kleine Werthe reduciren, und daſs die Farbe immer wenig wahrnehmbar seyn wird. Der Charakter der Metalle dieser Klasse wird also Abwesenheit aller Färbung seyn.

Alle diese Bemerkungen bestätigen sich durch Prüfung der in vorstehender Tafel enthaltenen Zahlen.

Es bleibt nur noch, die Farbe eines jeden Metalls nach der chromatischen Regel Newton's zu berechnen. Die Lehrbücher der Physik, besonders das des Hrn. Biot (*T. III, p.* 445) enthalten eine sehr ausführliche Anweisung zu diesen Rechnungen; ich will sie hier also nicht wiederholen, sondern nur die Resultate angeben.

U sey, nach gewöhnlicher Bezeichnung, der Winkel, welchen die berechnete Farbe eines jeden Metalls mit dem Anfang des Roth bildet; Δ und $(1-\Delta)$ bezeichnen dann in dem reflectirten Strahl die Verhältnisse dieser Farbe und des weiſsen Lichts.

Bevor wir aber zur Erörterung der Resultate übergehen, ist es nützlich an die sehr sonderbaren Versuche des Hrn. B. Prévost zu erinnern [1]. Als dieser Physiker weiſses unpolarisirtes Licht mehrmals an Metallen reflectiren lieſs, fand er, daſs die Farbe der Metalle sich durch die Vervielfältigung der Reflexionen veränderte und weit lebhafter wurde. Silber nahm nach 10 Reflexionen eine bronzeähnliche Farbe an; Gold und Kupfer wurden schön purpurfarben und im Allgemeinen erlitten alle Metalle analoge Veränderungen. Da es von besonderem Interesse war diese Farben zu berechnen, so haben wir es für unsere Metalle nach zehn Reflexionen gethan:

1) *Ann. de chim. et de phys., Ser. II, T. IV, p.* 192 *et* 436. (*P.*)

Metalle der ersten Reihe.

	Nach einer Reflexion. U.	Δ.	1−Δ.	Nach 10 Reflexionen. U.	Δ.	1−Δ.
Kupfer	69° 56′ Orange, sehr roth	0,113	0,887	43° 29′ Roth	0,812	0,188
Glockengut	83° 10′ Orange gelb	0,065	0,935	40° 40′ Roth	0,767	0,233
Messing	103° 13′ Gelb	0,112	0,888	62° 50′ Orange, sehr roth	0,349	0,650
Silber	89° 0′ Orange, sehr gelb	0,013	0,987	84° 32′ Orange, gelb	0,124	0,876

Da beim Kupfer, nach einer Reflexion, $U = 69° 56'$ und der Bogen, der das Roth vorstellt, eine Strecke von 60° einnimmt, so fällt der Schwerpunkt des Gemisches in's Orange, aber sehr nahe am Roth. Das Metall muſs also diese Farbe zeigen, und dem widerspricht der Versuch auch nicht.

Das reflectirte Licht enthält 887 weiſse und 113 orangefarbene Strahlen, wird also von verwaschener und schwacher Farbe seyn, wie es bei guter Politur des Metalls wirklich der Fall ist.

Unter allen Metallen ist das Kupfer dasjenige, welches bei Vervielfältigung der Reflexionen die merkwürdigsten Farbenveränderungen erleidet. Blaſs und wenig merklich nach einer Reflexion nimmt die Farbe nach 10 Reflexionen einen sehr merkwürdigen Glanz und ein sehr reines Purpurroth an. Ueberdieſs besitzt das reflectirte Licht die merkwürdige Eigenschaft, daſs es beinahe homogen und fast unzersetzbar durch das Prisma ist [1]). Ein so scharfes experimentelles Resultat verdient unsere besondere Aufmerksamkeit, indem es uns eine entscheidende und einzige Gelegenheit giebt die Genauigkeit der Theorie darzuthun.

Nun finden wir in unserer Tafel $U = 43° 29'$, was die Farbe fast in die Mitte des Roth versetzt; andererseits sind $\Delta = 0{,}812$ und $1 - \Delta = 0{,}187$, also dürfen wir behaupten, daſs die Farbe fast homogen, fast gänzlich von Weiſs befreit sey.

1) Was schon Brewster gefunden hat, wie Hr. Babinet in den *Compt. rend.*, *T. XXV*, *p.* 85, bemerkt.

Digitized by Google

Messing und Glockengut, beide wohl polirt, zeigen dem Auge, das erstere, eine sehr hervortretende gelbe Farbe, das zweite, eine orangenrothe weit verwaschenere. Vervielfältigt man die Reflexionen, so ändern sich ihre Farben: das Messing wird orangefarben, und das Glockengut schön roth, wenig vermengt mit Blau. Ein Blick auf vorstehende Tafel zeigt, daſs diese Resultate getreu vom Calcul ausgedrückt sind. Die Gränze zwischen Gelb und Orange liegt bei 94° 55′, wir fanden 103°, wonach die Farbe des Messings gelb ist; und die Farbe des Glockenguts, ausgedrückt durch die Zahl 83° 10′, ist ein recht deutliches Orange. Dieſs letztere reflectirt 0,935 Weiſs, ist also blässer als Messing, welches davon 0,887 liefert.

Nach 10 Reflexionen giebt die Tafel für Glockengut eine rothe Farbe, in welcher sich sehr wenig Weiſs (0,232) findet, und das Messing ist orange geblieben, da es noch 0,650 Weiſs behalten hat.

Ein Stück gediegen Silber, wohl polirt und von vollkommener Weiſse giebt, nach Einer Reflexion $U = 89°$; dieſs ist eine Orangenfarbe, aber eine schwache, da sie durch den ungeheuren Antheil von Weiſs, 0,987 unmerklich geworden. Zehn Reflexionen geben diesem Metall eine immer orangene, aber dem Roth nahe kommende Farbe (84° 32′) und eine so schwache Beimischung (0,876) vom Weiſs, daſs die eigenthümliche Farbe erkennbar bleibt. Es ist merkwürdig, daſs die Farbe des Glockenguts nach Einer Reflexion, und die des Silbers nach zehn, durch beinahe identische Werthe von U (83° 10′ und 84° 32′) vorgestellt werden. Ich mache diese Bemerkung unter der Erinnerung, daſs B. Prevost die Farbe des Silbers, um sie zu charakterisiren, mit der des Glockenguts vergleicht.

Metalle der zweiten Reihe.

	Nach einer Reflexion.			Nach zehn Reflexionen.		
	U.	*A.*	1 — *A.*	*U.*	*A.*	1 — *A.*
Zink	**180° 67′ Blau**	**0,021**	**0,979**	**264° 58′ Indigblau**	**0,188**	**0,812**
Stahl	**74° 33′ Orangeroth**	**0,017**	**0,983**	**— 22° 50′ Violett**	**0,089**	**0,912**

Wir wiederholen hier in allgemeiner Weise eine Bemerkung, die bei Gelegenheit des Silbers gemacht wurde: Es giebt eine groſse Zahl von Metallen, die, ohne vollkommen weiſs zu seyn, dennoch keine so charakterisirte Farbe besitzen, daſs man sie in der Farbenskale festsetzen könnte. Die Formeln zeigen diesen Fall an, indem sie zwar eine bestimmte Farbe ergeben, aber dermaſsen überwiegend mit Weiſs gemengt, daſs sie unerkennbar wird. Offenbar wird die Farbe bei einer kleinen Aenderung des Werthes der Constanten sehr variiren und durch Beobachtungsfehler verfälscht werden können. Wir dürfen auf die Angabe der Farbe nur dann einige Wichtigkeit legen, wenn sie in dem reflectirten Gemenge in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Diese Bemerkung gilt vor allem für die vorstehenden Metalle. So wird das *Zink* nach einer Reflexion weiſs seyn, und erst nach zehn Reflexionen gefärbt erscheinen. Dieſs ist leicht zu bestätigen.

Während alle Metalle sich durch vervielfältigte Reflexionen färben, behält der *Stahl* immer das Ansehen von weiſsem Licht. Dieses unter unseren Metallen einzige Beispiel wird getreu durch unsere Rechnung ausgedrückt. Nach einer und nach zehn Reflexionen bleibt der Antheil des Weiſs fast gleich und dermaſsen vorherrschend, daſs die in der Tafel angegebene Farbe nicht sichtbar seyn kann.

Es bleibt uns noch vom *Spiegelmetall* zu sprechen. Es gab die folgenden Zahlen:

	U.	A.	1 — A.
Nach einer Reflexion	67° 25′	0,028	0,972
	Orange, sehr roth		
Nach 10 Reflexionen	53° 59′	0,292	0,708
	Roth, orangefarben		

Diese Resultate legen sich wie die früheren aus. Nach einer Reflexion ist das Metall weiſs; nach 10 Reflexionen nimmt es eine sehr sichtbar rothe Farbe an. Die Erfahrung bestätigt dieſs Resultat.

Folgerungen.

In dieser Abhandlung habe ich mir vorgesetzt, an einigen Beispielen die Gesetze der Variation der die Metalle charakterisirenden Constanten aufzusuchen und die Färbung dieser Körper zu erklären. Ich habe gezeigt:

1) daſs bei allen beobachteten Metallen die Incidenzen der wiederhergestellten Polarisation abnehmen vom Roth zum Violett;

2) daſs bei einer Klasse von Metallen die Azimute der wiederhergestellten Polarisation abnehmen vom Roth zum Violett;

3) daſs bei einer zweiten Klasse von Metallen dieselselben Azimute zunehmen statt abzunehmen;

4) daſs beim Spiegelmetall diese Azimute abnehmen vom Roth zum Grün, und zunehmen vom Grün zum Violett.

5) daſs alle Metalle der ersten Klasse nothwendig mit den weniger brechbaren Farben erscheinen, und nach hinreichend vervielfältigten Reflexionen immer roth werden;

6) daſs die der zweiten Klasse, obwohl sie alle Farben des Spectrums zeigen können, meistens weiſs sind;

7) daſs die berechnete Farbe der Metalle immer identisch ist mit der beobachteten.

V. *Ueber die Reflexion des Lichts an einem opaken Körper, besonders einem Metalle; von Hrn. A. Cauchy.*

(*Compt. rend.* (1848), *T. XXV, p.* 86). — Die wichtige Bestätigung, welche die Formeln des Hrn. Cauchy durch die vorhergehende Arbeit des Hrn. Jamin erhalten haben, veranlaſst uns dieselben hier mitzutheilen. *P.*)

Denken wir uns, es falle ein Lichtstrahl auf die Oberfläche eines opaken, aber isophanen Körpers, z. B. eines Metalls, und nennen τ den Einfallswinkel, gebildet vom Lichtstrahl mit der Normale der reflectirenden Fläche. Seyen überdieſs Θ, ε zwei Constante, so gewählt, daſs die Producte:

$$\Theta \cos \varepsilon \quad , \quad \Theta \sin \varepsilon$$

bei senkrechtem Einfall einerseits den Refractionsindex und andererseits den Auslöschungscoëfficienten vorstellen. Die Formeln, welche ich in den *Comptes rendus* von 1836 und 1839 für die Reflexion des Lichts an Metallen aufgestellt habe, ergeben sich, wie ich gesagt habe, aus den Bedingungsgleichungen, die in §§. 24 und 25 der 7. Lieferung der *Nouveaux Exercices de Mathématiques* (*p.* 203) enthalten und im *T. VIII* der *Comptes rendus* (*p.* 970) wieder abgedruckt sind.

Von diesen Bedingungsgleichungen ausgehend und die Intensität des Lichts durch I^2 oder J^2 vorstellend, je nachdem der einfallende Strahl winkelrecht oder parallel zur Einfallsebene polarisirt ist, findet man bei senkrechtem Einfall:

$$I^2 = J^2 = \tan(\psi - \tfrac{1}{4}\pi); \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

der Werth von ψ ist gegeben durch die Formel:

$$\cot \psi = \cos \varepsilon \sin (2 \operatorname{arc} \tan \Theta), \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

und bei schiefem Einfall:

$$I^2 = \tan(\varphi - \tfrac{1}{4}\pi) \quad , \quad J^2 = \tan(\chi - \tfrac{1}{4}\pi) \quad \ldots \quad (3)$$

Digitized by Google

wo φ und χ gegeben sind durch die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \cot\varphi &= \cos(2\varepsilon - v)\sin\left(2\operatorname{arc\,tang}\frac{U}{\Theta^2\cos\tau}\right) \\ \cot\chi &= \cos v\sin\left(2\operatorname{arc\,tang}\frac{\cos\tau}{U}\right) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (4)$$

in welchen ist:

$$\left.\begin{aligned} \cot(2v - \varepsilon) &= \cot\varepsilon\cos\left(2\operatorname{arc\,tang}\frac{\sin\tau}{\Theta}\right) \\ U &= \left(\frac{\sin 2\varepsilon}{\sin 2v}\right)^{\frac{1}{2}}\Theta \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Wenn der einfallende Strahl nach irgend einer Ebene polarisirt ist, so kann er wenigstens zerlegt werden in zwei andere, es polarisirt der eine in der Einfallsebene und der andere winkelrecht darauf, folglich in zwei Strahlen, deren respective Intensitäten durch die Gleichungen (1) und (3) gegeben sind. Setzt man überdieſs voraus, diese beiden Strahlen seyen, vor der Reflexion, geradlinig polarisirt, so daſs ihre Knoten zusammenfallen, so wird die Reflexion an der Metallfläche diese Knoten trennen, und nennt man δ den nach der Reflexion vorhandenen Unterschied zwischen den Phasen beider Strahlen, so wird man haben:

$$\operatorname{tang}\delta = \operatorname{tang}2\omega\sin v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo der Winkel ω bestimmt ist durch die Formel:

$$\operatorname{tang}\omega = \frac{U}{\sin\tau\operatorname{tang}\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die vorstehenden Formeln setzen voraus, man kenne die Werthe von Θ und ε für jedes Metall. Um diese Werthe zu bestimmen, genügt es den besonderen Fall zu betrachten, wo der Winkel τ sich auf die *Haupt-Incidenz*, den *Maximum polarising angle* des Hrn. Brewster, reducirt. Der Winkel δ ist dann 45°, und die Formeln (6) und (7) geben:

$$\omega = \tfrac{1}{4}\pi \qquad U = \sin\tau\operatorname{tang}\tau.$$

Alsdann hat man auch:

$$v = 2H,$$

wo H das Reflexionsazimut bezeichnet, d. h. das, was das Azi-

Azimut des reflectirten Strahles wird, wenn das Azimut des einfallenden Strahls die Hälfte eines rechten Winkels ist. Aus den Formeln (5) ergiebt sich:

$$\left.\begin{aligned} \tang(2\varepsilon - v) &= \tang v \cos(\pi - 2\tau) \\ \Theta &= \left(\frac{\sin 2v}{\sin 2\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} U \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (8)$$

Die Formeln (8) erlauben, den Extinctions-Coëfficienten und den Refractionsindex für jedes Metall zu berechnen. Wie ich schon in einer anderen Abhandlung bemerkt habe, ist der Refractionsindex eines Metalls viel kleiner als man es insgemein glaubt. So z. B. hat man sich darüber gestritten, ob der Refractionsindex des Quecksilbers 4,9 oder 5,8 sey, während er in Wahrheit nur 1,7 ist oder etwa drei Mal kleiner als man es glaubte.

Da das Verhältnifs $\frac{1}{\Theta}$ für die verschiedenen Metalle nicht beträchtlich ist, so folgt, dafs bei der Refraction an einem Metall die Formeln (5) nahezu geben:

$$v = \varepsilon \qquad U = \Theta.$$

Demzufolge erleiden auch der Extinctionscoëfficient und der Refractionsindex nur unbedeutende Veränderungen, wenn der einfallende Strahl sich von der Normale der reflectirenden Fläche entfernt, und die Formeln (4) lassen sich bei einer ersten Annäherung ersetzen durch folgende:

$$\left.\begin{aligned} \cot\varphi &= \cos\varepsilon \sin\left(2 \operatorname{arc\,tang} \frac{1}{\Theta \cos\tau}\right) \\ \cot\chi &= \cos\varepsilon \sin\left(2 \operatorname{arc\,tang} \frac{\cos\tau}{\Theta}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (9)$$

Die Formeln (9) haben mir, auf Stahl angewandt, von $\tau = 0^\circ$ bis $\tau = 75^\circ$, wenigstens bis auf ein Hundertel dieselben Resultate gegeben wie die Formeln (4), und diese Resultate stimmen überein mit den Versuchen, welche Hr. Brewster in seiner Abhandlung von 1833 [1]) bekannt gemacht hat.

1) Annalen, Bd. 21, S. 219.

VI. *Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupfers und des Mangankupfers bei Friedrichsrode am Thüringer Wald; von H. Credner in Gotha.*

Von der Fundstätte des Volborthits bei Friedrichsrode erhielt ich im vorigen Sommer ein derbes regellos gestaltetes Mineral, welches in einem braunen Letten zwischen dem schaligen Philomelan des im Todtliegenden aufsetzenden Braunsteinganges inne gelegen hatte. Es war von einer schwachen Kruste kugligtraubigen Psilomelans umgeben. Der Kern bestand aus einer höchst feinkörnigen, fast dichten grauen Masse, aus welcher sich kleine Parthien eines gelblichgrünen, blättrigkörnigen, dem Volborthit ganz ähnlichen Minerals ausgeschieden hatten. Bei näherer Prüfung ergab sich, daſs die ganze Masse, die graue wie die grüne, aus vanadinsauren Verbindungen, und zwar aus Vanadinsäure, Kupferoxyd, Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul nebst Wasser besteht. Sowohl das zeiſsiggrüne Mineral aus der Mitte des Stückes, wie die graue und lichtzeiſsiggrüne Abänderung nach dem Rande zu, wurden einer näheren Untersuchung unterworfen.

a) Untersuchung des grünen Minerals.

Es ist krystallinisch kleinblättrig, nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbar, von zeiſsiggrüner Farbe, in Strich und Pulver grünlichgelb in das Graue stechend; auf den Spaltungsflächen schwach perlmutterglänzend, übrigens nur schimmernd; undurchsichtig, nur in dünnen Lamellen schwach durchscheinend; von geringer Härte. Spec. Gewicht = 3,495. Ist etwas von der dichten grauen Masse beigemengt, so steigt das spec. Gewicht. Im Glaskölbchen geglüht, verliert es Wasser und wird schwarz. Vor dem Löthrohr verhält es sich ganz wie Volborthit [1]). Auf der Kohle

1) Ueber Volborthit, von Dr. Volborth, mitgetheilt von Heſs in Erdmann's Journal für pract. Chemie, Bd. 14, S. 52.

Digitized by Google

schmilzt es zur schwarzen glänzenden Perle, welche sich bei längerem Blasen auf der Kohle zu einem schwarzgrauen, metallischglänzenden Ueberzug ausbreitet und ein Korn von metallischem Kupfer umgiebt.

Mit Borax bildet das Mineral in äuſserer Flamme ein grünes, in's Gelbliche stechendes Glas, in der inneren Flamme wird dasselbe tief smaragdgrün und dann emailartig kupferroth. Nach länger fortgesetztem Blasen wird die Perle nicht farblos, sondern bleibt grün, selbst nach Zusatz von Zinn. — Dieselben Reactionen treten noch deutlicher bei Anwendung des Phosphorsalzes hervor.

Mit Soda auf Kohle behandelt, scheidet sich ein Kupferkorn aus.

In Salpetersalzsäure leicht und ohne Aufbrausen mit Chlorentwicklung löslich. Die Solution ist bei Säureüberschuſs grün, bei völliger Sättigung tief pomeranzengelb. Aus der gesättigten Solution entsteht bei Verdünnung mit Wasser ein bräunlichgelber Niederschlag und die Solution färbt sich allmälig lichtgrün. Aus der grünen Auflösung wird das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen, wobei sich die Flüssigkeit zugleich licht smalteblau färbt. Gleiche Färbung bringt Zucker und Weinsteinsäure in der grünen hervor. — Uebergieſst man das Mineral mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich ohne Chlorentwicklung auf und es bilden sich weiſse nadelförmige Krystalle von Gyps.

Bei der quantitativen Untersuchung des Minerals gelang die directe Ermittlung der Menge der Vanadinsäure durch Darstellung von vanadinsaurem Ammoniak nicht, indem es schwer hielt, die Vanadinsäure vom Mangan zu trennen. Die Anwendung des schwefelwasserstoffsauren Ammoniaks unter Beobachtung der von H. Rose [1]) für Vanadin und Antimon gegebenen Vorschriften führte nicht zum Zweck; es blieb ein schmutziggrauer Rückstand von Mangan und Vanadin. Eben so erfolglos war der Versuch, das Mangan durch Sättigung mit Chlor und Zusatz von kohlensaurem Kali in schwachem Uebermaaſs vom Vanadin zu tren-

1) Handbuch der analyt. Chemie. 3. Aufl. Bd. 2, S. 369.

nen. Der anfangs gebildete grauweiſse Niederschlag löste sich mit tief kohlgrüner Färbung der Solution, ohne Spur eines schwarzbraunen Rückstandes, auf. Eine der Wahrheit, wie es scheint, nahe kommende Ermittlung des Vanadingehaltes wurde durch Fällung des Vanadinoxyds mit Ammoniak erreicht.

Mit je zwei Grammen des grünen Minerals vom spec. Gewicht =3,459 wurden zwei Untersuchungen vorgenommen; bei der einen wurde es in Salpetersalzsäure aufgelöst, bei der andern, nach Angabe von Berzelius [1]), mit Schwefel und kohlensaurem Kali geschmolzen.

Erste Analyse. Das fein pulverisirte Mineral wurde in Salpetersalzsäure aufgelöst. Nach Abscheidung des geringen grauen flockigen Rückstands wurde die schwachsaure Solution mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das gefällte Schwefelkupfer wieder aufgelöst, die erhaltene Solution kochend mit Aetzkali versetzt, und der schwarzbraune Niederschlag geglüht und als Kupferoxyd berechnet.

Die kupferfreie lichtblaue Solution wurde nach vollständiger Entfernung des Schwefels mit Aetzammoniak in schwachem Uebermaaſs übersättigt, wodurch ein flockiger, hellbrauner Niederschlag von vanadigsaurem Ammoniak entstand. Er wurde rasch filtrirt und mit ammoniakalischem Wasser ausgesüſst. Der ausgesüſste Niederschlag wurde noch feucht vom Filter genommen, da er sich beim Trocknen auf dem Filter allmälig schmutziggrün färbt und in das letztere theilweise hineinzieht, getrocknet und in einem bedeckten, ringsum mit Kohlen umgebenen Tiegel geglüht. Die erhaltene schwarze, schwach halbmetallisch glänzende, bröcklige Masse enthielt jedoch noch Mangan. Nach erfolgter Bestimmung ihres Gewichts wurde sie in Salpetersäure aufgelöst, und die mit kohlensaurem Kali gesättigte Solution zur Trockniſs eingedampft. Der getrocknete Rückstand wurde mit Salpeter geschmolzen und die schmutzigbraune geschmolzene Masse mit Wasser aufgelöst; aus der neutralisirten, concentrirten Solution wurde durch eingelegten Salmiak vanadinsaures

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 22, S. 66.

Ammoniak gefällt und aus diesem die Vanadinsäure dargestellt. Es zeigte sich indessen die gefundene Menge derselben zu niedrig, indem der braune Rückstand der mit Salpeter geschmolzenen Masse aufser Mangan noch Vanadin enthielt. Er wurde geglüht und nach dem Glühen mit diluirter Salpetersäure übergossen, in welcher sich derselbe bis auf eine schwarzbraune flockige Masse auflöste. Geglüht gab sie ein hellbraunes Pulver, welches sich wie Manganoxydoxydul verhielt. Die Menge desselben wurde von dem durch Aetzammoniak erhaltenen geglühten Niederschlag abgezogen, und der Rest als Vanadinoxyd betrachtet und hiernach die Vanadinsäure berechnet.

Nachdem die ammoniakalische, völlig farblose, Flüssigkeit, aus welcher das Vanadinoxyd durch Ammoniak gefällt worden war, auf einen Rückhalt von Vanadin und Mangan durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak geprüft worden war, wurde die Kalkerde durch oxalsaures Kali gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt, getrocknet und geglüht, und das Gewicht der kohlensauren Kalkerde nach erfolgter Prüfung mit Zusatz von kohlensaurem Ammoniak bestimmt und hiernach die Menge berechnet.

Zuletzt wurde eine geringe Menge von Talkerde durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron bestimmt, nachdem der erhaltene weifse, krystallinischkörnige Niederschlag geglüht worden war.

Der Wassergehalt wurde durch einen besonderen Versuch ermittelt. Es wurden 1,430 Grm. des pulverisirten Minerals geglüht, bis es völlig schwarz war, ohne zusammenzusintern. Nach dem gefundenen Glühverlust von 0,066 Grm. berechnet sich ein Wassergehalt von 4,62 Proc.

Zweite Analyse. Es wurden 2 Grm. des pulverisirten Minerals mit 5 Grm. kohlensaurem Kali und $1\frac{1}{2}$ Grm. Schwefel gemengt und eine Viertelstunde in Flufs erhalten Die völlig geschmolzene schwarzbraune Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und die erhaltene dunkelbierrothe, bei hinlänglicher Verdünnung klare durchsichtige Flüssigkeit vom schwarzbraunen Rückstand getrennt.

Aus der bierrothen Flüssigkeit wurde das Schwefelvanadin durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt; dennoch färbte sich die abfiltrirte Flüssigkeit schwach bläulich. Bei Wiederauflösung des Schwefelvanadins ergab sich, daſs mit demselben eine nicht geringe Menge von Kupfer verbunden war. Eben diese Erscheinung wiederholte sich, als eine Lösung des Minerals vor Ausscheidung des Kupfers mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak behandelt wurde; die purpurrothe, klare Solution enthielt auſser Schwefelvanadin auch Schwefelkupfer in Auflösung.

Da sich bei Auflösung des Rückstandes der geschmolzenen und mit Wasser aufgeweichten Masse ergab, daſs dadurch nicht alles Vanadin ausgeschieden war, so wurde diese Analyse nur zur Bestimmung des Kupfers, der Kalkerde und der Talkerde benutzt, indem, wie bei der ersten Analyse, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, und die Kalkerde, nach Entfernung des Vanadinoxyds und Mangans, durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, durch oxalsaures Kali, die Talkerde hingegen durch kohlensaures Ammoniak und phosphorsaures Natron ausgeschieden wurde.

Nach den auf vorstehende Weise angestellten beiden Analysen enthält das untersuchte grüne Mineral:

	in 2 Grm. nach I	nach II	im Mittel	in 100 Th.	mit Sauerstoff	
Kupferoxyd	0,8746	0,8911	0,8829	44,15	8,91	12,64
Kalkerde	0,2519	0,2394	0,2457	12,28	3,45	
Talkerde	0,0092	0,0108	0,0100	0,50	0,19	
Manganoxydul	0,0080	—	0,0080	0,40	0,09	
Vanadinsäure	0,7315	—	0,7315	36,58	9,49	
Wasser	0,0923	—	0,0923	4,62	4,62	
Rückstand	0,0020	—	0,0020	0,10		
Verlust	0,0305	—	0,0276	1,37		
	2,0000		2,0000	100,00.		

b) **Untersuchung des grauen Minerals.**

Es ist dicht bis krystallinisch feinkörnig, grünlichgrau mit einem Stich in's Bräunliche (manchen Abänderungen des derben natürlichen Schwefels ähnlich), im Strich und Pulver bräunlichgelb in's Grünliche stechend. Undurchsichtig; schimmernd, dem wachsartigen Glanz sich nähernd. Bruch uneben in's Splittrige; spröde. Härte $= 3\frac{1}{2}$ (zwischen Kalkspath und Fluſsspath.) Spec. Gewicht $= 3{,}860$ bei Beimengung des grünen Minerals an Gewicht abnehmend. Gegen die Säuren und vor dem Löthrohr verhält es sich ganz, wie das letztere.

Dritte Analyse. 2 Grm. des grauen Minerals vom spec. Gew. $= 3{,}860$ wurden pulverisirt im Platintiegel langsam erhitzt, bis sie zu einer schwarzen Masse zu sintern begann. Der Gewichtsverlust betrug 0,101 Grm.

Nach Auflösung der schwarzen Masse in Salpetersäure und Abscheidung des unlöslichen Rückstandes von 0,015 Grm. wurde die Solution in gleicher Weise behandelt, wie bei Analyse I des grünen Minerals. Das Glühen des vanadigsauren Ammoniaks gelang indessen weniger, so daſs die geglühte Masse nicht rein schwarz war, sondern jedenfalls in Folge von Bildung von etwas Vanadinsäure einen Stich in's Braune zeigte, weshalb auch die gefundene Menge der letzteren zu hoch seyn möchte.

Durch diese Analyse wurden im grauen Mineral gefunden:

	in 2 Grm.	in 100 Th.	mit Sauerstoff.	
Kupferoxyd	0,7655	38,27	7,72	12,88
Kalkerde	0,3330	16,65	4,68	
Talkerde	0,0184	0,92	0,36	
Manganoxydul	0,0104	0,52	0,12	
Vanadinsäure	0,7804	39,02	10,13	
Wasser	0,1010	5,05	4,49	
Rückstand	0,0150	0,76		
	2,0237	101,18.		

Vierte Analyse. Um das untersuchte Mineral auf einen Gehalt von Phosphorsäure zu prüfen, wurden 2 Grm. des lichtzeiſsiggrünen Minerales, welches vom Rand der Stufe abgeschlagen worden war, mit kohlensaurem Natron gekocht. Die klare wasserhelle Solution, welche sich bei Zusatz von Salpetersäure gelb färbte, wurde abfiltrirt, und der erhaltene Rückstand noch zwei Mal mit kohlensaurem Natron gekocht und zur Trockne eingedampft, bis die Auslaugeflüssigkeit durch Salpetersäure nicht mehr gelb gefärbt wurde.

Die erhaltene Solution wurde mit Salpetersäure neutralisirt und concentrirt. Durch eingelegten Salmiak schlug sich ein pomeranzgelbes blättrigkörniges Pulver nieder. Dieses wurde abfiltrirt und zuerst mit diluirter Salmiaklösung, dann mit Alkohol ausgesüſst. Der ausgesüſste Niederschlag wurde im offenen Platintiegel, unter fortwährendem Umrühren, erhitzt; nach Entweichung des Ammoniaks bildete er ein bräunlichgelbes Pulver. In erhöhter Temperatur geschmolzen, blieb er braungelb mit violettem Anflug auf Oberfläche und krystallinisch-sternförmigen Facetten, in Folge einer geringen Beimengung von Vanadinoxyd. — Mit etwas Salpeter geschmolzen, entstand eine schön morgenrothe Masse, welche sich bei Zusatz von Aetzkali als farblose Flüssigkeit — einfach vanadinsaures Kali — auflöste. Die Menge der auf diese Weise gefundenen Vanadinsäure betrug nur 24,40 in 100 Th. Die salmiakhaltige Auslaugeflüssigkeit wurde daher nach der Berthier'schen Methode auf Phosphorsäure geprüft. Es wurde 0,130 Grm. metallisches Eisen in Salzsäure aufgelöst und durch Zusatz von Salpetersäure in Eisenchlorid verwandelt. Diese Auflösung wurde zur salmiakhaltigen Flüssigkeit gesetzt und hierauf mit Aetzammoniak gefällt. Der geglühte rothe Niederschlag wog 0,1884 Grm., während 0,130 Grm. Eisen 0,1875 Grm. Oxyd entsprechen, woraus sich eine Gewichtszunahme von 0,0009 Grm. ergiebt, so daſs das Mineral als frei von Phosphorsäure betrachtet werden kann.

Die geringe Menge der gefundenen Vanadinsäure gab Anlaſs zur näheren Prüfung des Rückstandes von dem mit

kohlensaurem Natron gekochten Mineral. Er wurde in Salpetersalzsäure aufgelöst und nach Abscheidung eines geringen Rückstandes mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Abfiltrirung und Bestimmung des Kupfers in der angeführten Weise zeigte sich die Flüssigkeit noch lichtblau. Sie wurde mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak mit Vermeidung jedes Ueberschusses versetzt und der schwarzgraue Niederschlag abfiltrirt. Er enthielt Vanadin und Mangan, deren Trennung gleiche Schwierigkeit verursachte, wie bei der ersten Analyse. Nach mehrmaligem Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Salpeter wurde eine geringe Menge von Mangan gefunden. Die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure gelang nicht, indem die mit Salmiak gesättigte Solution nur einen Theil der Vanadinsäure als weiſses vanadinsaures Ammoniak fallen lieſs, während sie tief gelb gefärbt blieb, worauf die zu groſse Menge der Alkalien einwirken mochte.

Die vom Vanadin geschiedene Solution wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht, vom überschüssigen Schwefel befreit und hierauf nach Zusatz von Ammoniak, Kalkerde und Talkerde in der früher angegebenen Weise bestimmt.

Als Resultat der vierten Analyse ergab sich, wenn die Menge der Vanadinsäure nach dem Verlust bestimmt wird:

	in 2 Grm.	in 100 Th.	mit Sauerstoff.	
Kupferoxyd	0,7780	38,90	7,85	13,23
Kalkerde	0,3480	17,40	4,89	
Talkerde	0,0174	0,87	0,37	
Manganoxydul	0,0106	0,53	0,12	
Vanadinsäure	0,7383	36,91	9,58	
Wasser	0,0923	4,62	4,10	
Rückstand	0,0154	0,77		
	2,0000	100,00.		

Hiernach stimmt diese letztuntersuchte Abänderung des grünen Minerals seiner Zusammensetzung noch mit dem grauen Volborthit überein.

Digitized by Google

Vergleicht man die Sauerstoffmengen in den angestellten Analysen, so verhalten sich die der Basen, der Säure und des Wassers bei allen nahebei wie 4 : 3 : 1, wonach das untersuchte Mineral als eine wasserhaltige basisch vanadinsaure Verbindung nach der Formel $\dot{R}^4 \ddot{V}a + \dot{H}$ betrachtet werden kann, in welcher R wesentlich aus Kupferoxyd und Kalkerde mit geringen Beimengungen von Talkerde und Manganoxydul besteht. In dem zuerst untersuchten grünen Mineral (Analyse I und II) ist die Menge des Kupferoxyds vorwiegender, als bei dem Mineral, welches zu den Analysen III und IV verwendet wurde, wogegen sich bei diesem mehr Kalkerde findet. Für das erstere paſst nach Analyse I und II die Formel:

$$5\dot{C}u^4 \ddot{V}a + 2\dot{C}a^4 \dddot{V} + 7\dot{H}$$

mit

45,81	Kupferoxyd
13,16	Kalkerde
37,39	Vanadinsäure
3,64	Wasser
100.	

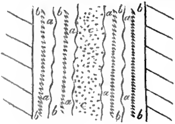
Für das graue und hellgrüne Mineral paſst nach Analyse III und IV die Formel:

$$3\dot{C}u^4 \ddot{V}a + 2\dot{C}a^4 \ddot{V}a + 5\dot{H}$$

mit

39,29	Kupferoxyd
18,82	Kalkerde
38,18	Vanadinsäure
3,71	Wasser
105,00.	

Die derartige Zusammensetzung des Minerals dürfte in dem Vorkommen und der wahrscheinlichen Entstehungsweise desselben ihre Bestätigung finden. Es kommt als ein offenbar secundäres Gebilde auf einem $\frac{1}{2}$ bis 3 Fuſs mächtigen, in Melaphyrconglomerat auf-



setzenden Braunsteingang vor. Dieser bestand ursprünglich aus Psilomelan *a* und Kalkspath *b*, welche in mehrfachen parallelen Lagen mit einander wechselten. Der Kalkspath war auf der der Gangmitte zugewendeten Seite in Skalenoëdern R^3 krystallisirt. Der Psilomelan enthielt blättrigen Schwerspath, Polianit und Manganit, so wie Mangankupfer beigemengt. Durch eine spätere Einwirkung erweiterte sich theilweise die Gangspalte; der neue Raum füllte sich mit Bruchstücken des älteren Ganggesteines, mit Zersetzungsproducten derselben und mit Letten (*c*, *c* der Figur) aus. Der Zersetzung war zunächst der Kalkspath unterworfen, welcher fast ganz verschwand, so daſs sich jetzt sein früheres Daseyn nur durch die zelligen Eindrücke beurkundet, welche seine Krystalle auf der äuſseren Seite der Psilomelanlagen hinterlieſsen. Der Polianit verwandelte sich in Pyrolusit mit blättrigkörnigem Gefüge und mit Drüsen kleiner Krystalle; der strahlige Manganit in strahligen Pyrolusit, häufiger noch in Hausmannit, welcher sich theils in zierlichen Krystallen, auf zerfressenem Schwerspath und Psilomelan, theils in Pseudomorphosen der Manganitkrystalle findet; das Mangankupfer endlich lieferte einen Theil des Materials zum Volborthit, der auf und zwischen ihm vorkommt, so wie zu Hausmannit. Als neuestes Ganggebilde trat bei dieser Zersetzung auſser dem Letten die Vanadinsäure hinzu, welche namentlich mit dem Kupferoxyd und der Kalkerde Verbindungen einging. So entstand auch das zur Untersuchung verwendete Mineral aus dem Letten in Mitte der Gangmasse. Es mochte hauptsächlich aus der kalkerdereicheren Verbindung $3\dot{Cu}^4\dddot{V}a+2\dot{Ca}^4\dddot{V}a+5\dot{H}$ bestehen, aus welcher sich im Inneren der Masse die kupferreichere Abänderung $5\dot{Cu}^4\dddot{V}a+2\dot{Ca}^4\dddot{V}a+7\dot{H}$ ausschied.

Es wurde im Vorhergehenden das Vorkommen eines eigenthümlichen Mangankupfers erwähnt, über welches ich bereits bei einer anderen Gelegenheit [1]) Nachricht mittheilte. Bei einer früheren Untersuchung dieses Minerals wurden in demselben

1) V. Leonhard u. Bronn. Neues Jahrb. f. Mineralogie 1847, S. 1.

43,85 Kupferoxyd
55,73 Manganoxydoxydul

gefunden. Die Analyse der mit ihm vorkommenden vanadinsauren Verbindungen gab zu einer nochmaligen Untersuchung Anlaſs. Zu derselben wurde das Material vom frischesten der vorgekommenen Stücke entnommen. Das Mineral ist krystallinisch blättrig, eisenschwarz in's Stahlgraue, metallisch glänzend, undurchsichtig. Nach einer Richtung hin sehr vollständig spaltbar, weniger deutlich nach zwei andern schiefwinklig sich schneidenden Richtungen. Bei drei Bestimmungen wurde das specifische Gewicht zu 5,015, zu 5,046 und 5,040, also im Mittel zu 5,034 gefunden. Härte $=4\frac{1}{2}$ zwischen Fluſsspath und Apatit. Das Pulver war schwarz mit einem Stich in's Braune; diese Beifärbung dürfte jedoch nur von einer geringen Beimengung von Volborthit herrühren, welches als zarter Anflug im Mineral eingesprengt war.

Es wurden 2,400 Grm. des gepulverten Minerals über der Spirituslampe erhitzt, bis es völlig schwarz war. Es verlor dabei 0,006 Grm. an Gewicht. Es wurde hierauf eine Viertelstunde lang in Rothglühhitze erhalten, wobei es dunkelbraun wurde und 0,016 Grm. an Gewicht zunahm, so daſs das geglühte Mineral in Folge höherer Oxydirung 2,410 Grm. wog. Durch längeres Glühen fand keine weitere Gewichtszunahme statt.

Das geglühte Pulver wurde in Salpetersalzsäure aufgelöst, wobei sich Chlor entwickelte. Nach Abscheidung des Rückstandes, welcher scharf getrocknet 0,015 Grm. wog, wurde die Solution, so lange, als sich eine Trübung bemerklich machte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der scharf getrocknete Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde wog 0,019 Grm. mit 0,01247 Grm. Baryterde.

Die abfiltrirte grüne Solution wurde mit Aetzammoniak abgestumpft, jedoch so, daſs sie noch schwach sauer reagirte. Nach Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff wurde der Niederschlag in Salpetersalzsäure aufgelöst und aus der kochenden Solution das Kupfer durch Aetzkali niedergeschlagen. Das geglühte Kupferoxyd wog $=1{,}011$ Grm.

Aus der kupferfreien Solution fällte schwefelwasserstoffsaures Ammoniak im Uebermaaſs das Mangan. Der fleischrothe Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst und aus der kochenden Lösung durch kohlensaures Kali das Mangan gefällt. Das geglühte zimmtbraune Manganoxydoxydul wog 1,3107 Grm. Die Auslaugeflüssigkeit wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Wasser aufgelöst, wobei noch 0,0064 Grm. Manganoxydoxydul, also im Ganzen 1,3171 Grm. Manganoxydoxydul erhalten wurden.

Die lichtbierrothe Solution, aus welcher das Mangan geschieden war, wurde mit Salzsäure zur Fällung des Schwefelvanadins versetzt, und dieses, so wie nach erfolgter Erwärmung der Flüssigkeit der Schwefel abgeschieden. Die ohnedieſs geringe Menge von Vanadin wurde als auſserwesentliche Beimengung des Minerals nicht weiter bestimmt.

Die erhaltene wasserhelle Solution wurde mit etwas Aetzammoniak versetzt und hierauf die Kalkerde durch oxalsaures Kali gefällt. Der weiſse Niederschlag wog geglüht 0,0266 Grm. kohlensaure Kalkerde mit 0,01497 Grm. Kalkerde.

Bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron zur abfiltrirten Flüssigkeit zeigte sich keine Spur von Talkerde.

Die Gewichtszunahme um 0,016 Grm. bei dem angeführten Glühversuch des Minerals erfolgte durch höhere Oxydirung des in dem Mineral enthaltenen Manganoxydules. Einer Gewichtszunahme von 0,016 Gr. Sauerstoff entsprechen 0,2140 Gr. Manganoxydul, welche geglüht 0,2300 Gr. Manganoxydoxydul geben. Die übrige Menge 1,3171 Gr. — 0,2300 Gr. = 1,0871 Gr. Manganoxydoxydul enthält 0,3370 Gr. Manganoxydul und 0,7501 Gr. Manganoxyd, wonach sich die Summe des Manganoxydules zu 0,5510 Gr. berechnet.

Sonach wurden im untersuchten Mineral gefunden:

	in 2,400 Gr.		in 100 Th.	mit Sauerstoff.	
Kupferoxyd	1,0110	-	42,13	8,50	
Manganoxydul	0,5510	-	22,96	5,15	13,70
Baryterde	0,0125	-	0,52	0,05	
Manganoxyd	0,7501	-	31,25	9,45	
Kalkerde	0,0150	-	0,63		
Vanadinsäure	geringe Menge				
Wasser	0,0060		0,25		
Rückstand	0,0150		0,63		
	2,3606		98,35		

Läſst man Kalkerde, Vanadinsäure und Wasser als zufällige Beimengungen auſser Betracht, und berücksichtigt man, daſs die relativen Mengen von Manganoxydul und Manganoxyd auf die angegebene Weise nur annähernd ermittelt werden konnten, so dürften sich die Sauerstoffmengen in dem untersuchten Mineral wie 4 zu 3 verhalten und für seine Zusammensetzung die allgemeine Formel $\dot{R}^4 \dddot{M}$ passen, wo $\dot{R}$ durch Kupferoxyd, Manganoxydul und Baryterde vertreten wird. Näher noch dürfte dieselbe durch die Formel

$$5\,\dot{Cu}^4\,\dddot{Mn} + 3\,\dot{Mn}^4\,\dddot{Mn}$$

bezeichnet werden, wonach das Mineral aus

42,74 Kupferoxyd
23,06 Manganoxydul
34,20 Manganoxyd

bestehen würde. Mit dieser Formel, deren nahe Beziehung zu der für das untersuchte vanadinsaure Mineral gefundenen auffällt, stimmen auch die Zersetzungsproducte überein; die Vanadinsäure tritt zum Kupferoxyd, während sich das Manganoxyd und Manganoxydul mit geringem Ueberschuſs des ersteren zu Hausmannit vereinigen.

VII. *Ueber das Mangankupfererz von Friedrichsrode, Zusatz zu der vorhergehenden Abhandlung; von C. Rammelsberg.*

Von Hrn. Bergmeister Credner in Gotha erhielt ich schon vor längerer Zeit das von ihm in dem vorstehenden Aufsatze beschriebene und untersuchte Mineral, welches nach seinen äuſseren Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ein neues und eigenthümliches, und wegen seiner Beziehungen zu den übrigen Manganerzen, besonders dem Psilomelan, von nicht geringem Interesse ist.

Der Beschreibung füge ich nichts weiter hinzu, als daſs ich das spec. Gewicht in zwei Versuchen =4,959 und 4,977 gefunden habe.

Vor dem Löthrohr schmelzen nur sehr dünne Blättchen in starker Hitze an den Kanten. Mit Borax erhält man ein dunkel violettes, mit Phosphorsalz ein grünes Glas, welches beim Abkühlen blau, und in der inneren Flamme kupferroth wird.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Chlorentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst.

Beim Erhitzen blieb das Gewicht entweder unverändert, oder es fand anfangs ein geringer Verlust (1,04 Proc.) und später eine noch geringere Gewichtszunahme (von 0,59 Proc.) statt.

Glüht man das Pulver in Wasserstoffgas, so erfolgt eine Reduction, es wird hellbraun, enthält metallisches Kupfer, und verliert 13,50 bis 13,58 Proc. am Gewicht [1]). Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelt es nun kein Chlor mehr, enthält also das Mangan als Oxydul; ein Theil löst sich auf, und diese Auflösung enthält sämmtliches Mangan, und, einem Versuch zufolge, etwa $\frac{1}{3}$ des Kupfers, nebst dem gröſsten Theil des Baryts. Das Ungelöste besteht fast nur aus reducirtem Kupfer.

1) No. 3 und 5 der nachfolgenden Analysen.

In der ersten Analyse wurde der Sauerstoff durch Einleiten des beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure frei gewordenen Chlors in eine mit schwefliger Säure gesättigte Barytauflösung aus dem entstandenen schwefelsauren Baryt berechnet.

	1.	2.	3.	4.	5.
Baryterde	2,01	3,08	2,71	1,04	1,48
Kupferoxyd	23,73	32,35.	34,65	40,02	40,65
Manganoxydul	64,24	56,29	54,72	51,69	52,55
Sauerstoff	8,83	8,58	6,51	nicht best.	5,78
	98,81	Ċa 0,76	98,59		100,46.
		99,06.			

Diese Resultate stimmen nicht überein, wohl aber 2 und 3, so wie 4 und 5, mit denen auch Credner's Analyse harmonirt, welche 42,13 Ċu gegen 51,06 Ṁn gegeben hat. Bei allen diesen war das Material möglichst rein ausgesucht.

Spuren von Vanadin habe ich gleichfalls immer gefunden, auch etwas Kalk, der indessen nur in 2 bestimmt wurde.

Es fragt sich nun zunächst, welche Oxydationsstufe des Mangans ist vorhanden?

Die in 2, 3 und 5 angegebenen Sauerstoffmengen sind diejenigen, welche durch Glühen des Minerals in Wasserstoffgas, nach Abzug der für das Kupferoxyd erforderlichen, sich ergeben. Nun ist der Sauerstoffgehalt des Manganoxyduls

in 1.	=14,41	$\frac{1}{2}$=7,20
2.	=12,62	=6,31
3.	=12,27	=6,13
4.	=11,59	=5,79
5.	=11,78	=5,89.

Daraus scheint unzweifelhaft zu folgen, daſs das Mangan als Oxyd, M̈n, in dem Mineral enthalten ist. Nun ist der Sauerstoff des Kupferoxyds (und des Baryts)

		und dieses zu dem des $\dddot{\mathrm{Mn}}$		
in 1.	=4,90	: 21,61	=1	: 4,33
2.	=7,06	: 18,93	=1	: 2,68
3.	=7,27	: 18,40	=1	: 2,53
4.	=8,18	: 17,38	=1	: 2,12
5.	=8,35	: 17,67	=1	: 2,11.

Das einfachste Verhältniſs zeigen hiernach die beiden letzten Analysen, zu denen auch das reinste und frischeste Material angewandt worden war. Sie stimmen zugleich mit Credner's Analyse, denn diese giebt:

		Sauerstoff.
$\mathrm{Mn}\dddot{\mathrm{Mn}}$ 54,88	= $\dddot{\mathrm{Mn}}$ 56,79	17,18 = $\dot{\mathrm{Mn}}$ 51,06
	$\dot{\mathrm{Cu}}$ 42,13	8,73.
	$\dot{\mathrm{Ba}}$ 0,52	

Ich halte demnach dafür, daſs das Mineral eine Verbindung von 2 At. Manganoxyd und 3 At. Kupferoxyd (Baryt) sey, $\dot{\mathrm{Cu}}^3\dddot{\mathrm{Mn}}^2$, welche bestehen muſs aus:

Kupferoxyd	42,85		
Manganoxyd	58,15 =	Manganoxydul	51,39
	100.	Sauerstoff	5,76

Diese Verbindung scheint in den minder reinen Parthien mit Manganoxyd gemischt zu seyn.

Credner hat aus der 0,67 Proc. betragenden Gewichtszunahme beim Glühen den Schluſs gezogen, daſs das Mineral eine gewisse Menge Manganoxydul enthalte, und ist so zu dem Ausdruck $(\dot{\mathrm{Ca}}, \dot{\mathrm{Mn}})^4 \dddot{\mathrm{Mn}}$ gelangt. Indessen kann ich diesem Schluſs deshalb nicht beitreten, weil die von mir bestimmten Sauerstoffmengen selbst noch etwas mehr betragen, als zur Bildung von $\dddot{\mathrm{Mn}}$ nöthig ist, wogegen sie nach jener Formel geringer seyn müſsten. Wären z. B. in Analyse 5, welche mit Credner's ziemlich übereinstimmt, nach Analogie der letzteren 32,15 $\dddot{\mathrm{Mn}}$ und 23,65 $\dot{\mathrm{Mn}}$ enthalten, so hätte die Reduction in Wasserstoffgas nur 11,44 Verlust an Sauerstoff geben können, statt des-

sen sie 13,58 gegeben hat. Selbst dieſs bleibt, wie aus dem früheren zu ersehen, noch um 0,1 unter der berechneten Zahl, weil, wie auch aus dem Verhalten der reducirten Masse zu Chlorwasserstoffsäure folgt, entweder nicht alles Kupfer oder nicht alles Manganoxyd reducirt wurde. Eine beim Glühen des Minerals stattfindende Gewichtszunahme habe ich nur einmal beobachtet, in allen anderen Fällen aber Unveränderlichkeit oder geringe Verluste.

Da dieſs Mineral passend weder Mangankupfer noch Kupfermangan genannt werden kann, so schlage ich dafür den Namen *Crednerit* vor. Es ist ohne Zweifel das Material für die Bildung von secundären Erzeugnissen, von Kupfermanganerz und Psilomalan, in welchen das Kupfer mehr oder weniger ausgeschieden, dafür aber Sauerstoff und Wasser aufgenommen sind.

VIII. *Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie; von* Heinrich Rose.

Vor einiger Zeit suchte ich zu zeigen, daſs das Chlorammonium ein vortreffliches Mittel sei, um manche Metalle, namentlich Arsenik, Antimon und Zinn aus ihren Verbindungen vollständig zu verflüchtigen, worauf man dann die Basen, namentlich die Alkalien, mit denen die Säuren jener Metalle verbunden waren, als Chlormetalle mit groſser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmen kann. Ich machte zu gleicher Zeit darauf aufmerksam, daſs sich die Anwendung des Salmiaks bei quantitativen analytischen Untersuchungen auf trocknem Wege nicht auf die Verbindungen der genannten Metalle beschränken würde. In der That kann das Chlorammonium auf mannigfaltige Weise bei quantitativen Untersuchungen von Verbindungen metallischer Säuren mit Basen benutzt werden, und auch selbst bei der Untersuchung von solchen Salzen, deren Metalle durch das

Digitized by Google

Chlorammonium nicht als flüchtige Chloride verjagt werden können.

Titansäure.

Zu diesen metallischen Säuren gehört namentlich die *Titansäure.* Mengt man diese Säure in einem sehr fein geriebenen Zustande mit einem Ueberschuſs von Salmiak, so kann das Gemenge geglüht und das ammoniakalische Salz ganz verflüchtigt werden, ohne daſs die Titansäure an Gewicht abnimmt.

Ist die Titansäure mit einem feuerbeständigen Alkali verbunden, und wird diese Verbindung, mit Chlorammonium gemengt, im Platintiegel geglüht, so verwandelt sich das Alkali in ein alkalisches Chlormetall, das mit der Titansäure gemengt zurückbleibt. Indem das Alkali Sauerstoff verloren und Chlor aufgenommen hat, ist das Gewicht des titansauren Salzes vermehrt worden; man wiederholt darauf die Behandlung mit Salmiak so lange, bis die Gewichtszunahme beständig bleibt.

Bekanntlich bildet die Titansäure mit den Alkalien nur saure, im Wasser unlösliche Salze, wenn man die Titansäure mit einem Ueberschusse des kohlensauren Alkalis bei starker Hitze schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Das Wasser löst nichts von der Titansäure auf; die ganze Menge derselben bleibt als ein unlösliches saures Salz zurück, das etwas schwierig ausgewaschen werden kann, da das Waschwasser eine Neigung hat, milchicht durchs Filtrum zu gehen. Man kann diesem leicht zuvorkommen, wenn man die Flüssigkeit, ehe man sie filtrirt, mit sehr vielem Wasser verdünnt; das titansaure Salz läſst sich dann vollkommen auswaschen.

Die sauren Verbindungen der Titansäure mit dem Kali und Natron lösen sich, wenn beim Auswachen nur kaltes Wasser angewendet worden ist, vollständig in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf. Aber wenn die Salze auch nur längere Zeit einer Temperatur von 100° C ausgesetzt worden sind, so erfolgt die Auflösung schon nicht mehr

ganz vollständig. Glüht man sie, so sind sie in Chlorwasserstoffsäure nicht mehr löslich, aber diese Säure zieht aus dem geglühten Salze eine gewisse Menge Alkali aus, und verwandelt sie in noch saurere Verbindungen, wie ich dies vor sehr langer Zeit gezeigt habe [1]).

Bei der Analyse dieser Verbindungen kann die Methode, sie durch Chlorammonium zu zerlegen, mit dem gröſsten Vortheil angewandt werden. Es können dann alle drei Bestandtheile des Salzes, die Titansäure, das Alkali und das Wasser, in der kürzesten Zeit bestimmt werden, und zwar bei einer und derselben Quantität, was durch keine andere Art der Zerlegung möglich ist, da, wenn der Wassergehalt der Verbindungen durchs Glühen gefunden worden ist, dieselben, wie oben bemerkt wurde, nicht mehr in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind.

Die folgenden Analysen sind alle von Herrn Weber angestellt worden.

Saures titansaures Kali. — Dieses Salz bildet ein zartes Pulver, das einen Stich ins Bräunliche hat. Unter dem Mikroskop erscheint es vollkommen krystallinisch. 1,842 Grm. desselben, welche bei 100° C. getrocknet waren, verloren durchs Glühen 0,169 Grm. Wasser. Die 1,673 Grm. des trocknen Rückstandes wurden so oft mit Chlorammonium geglüht, bis die Gewichtsvermehrung bei mehren Wägungen dieselbe blieb. Sie wogen 1,818 Grm.

Aus diesen Zahlen läſst sich die Zusammensetzung des Salzes vollständig berechnen. Denn die Gewichtsvermehrung rührt von der Aufnahme des Chlors her, mit welchem sich das Kalium verband, nachdem es seinen Sauerstoffgehalt verloren hat. Die Differenz der Atomgewichte des Sauerstoffs und des Chlors verhält sich also zum Atomengewicht des Chlors wie der Gewichtsüberschuſs zu der Menge des Chlors in der mit Chlorammonium behandelten Masse, welche also aus 0,393 Grm. Chlorkalium und 1,425 Gramm Titansäure bestand. In den 1,842 Grm. des titansauren Kalis waren also enthalten:

1) Gilbert's Ann., Bd. 73. S. 78.

1,425	Titansäure.
0,248	Kali.
0,169	Wasser.
1,842	

Zur Controle wurde das Gemenge von Chlorkalium und Titansäure mit Wasser behandelt. Es wurden erhalten 1,414 Grm. Titansäure und 0,399 Grm. Chlorkalium. Die Auflösung von diesem Salze enthielt eine sehr kleine Menge von Titansäure, welche wohl im sehr fein zertheilten Zustand durchs Filtrum gegangen war, und nicht anders erhalten werden konnte, als daſs das zur Trockniſs abgedampfte Salz stark erhitzt und in Wasser aufgelöst wurde, wobei die Titansäure ungelöst zurückblieb.

Nach diesen beiden Analysen enthielt das Salz im Hundert

	I.	II.
Titansäure	77,36	76,76
Kali	13,46	13,68
Wasser	9,18	9,18
	100,00	99,62

Bei einer Wiederholung des Versuchs gaben 0,996 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung beim Glühen 0,087 Grm. Wasser. Die 0,909 Grm. des trocknen Salzes gaben mit Chlorammonium behandelt 0,994 Grm. eines Gemenges von Titansäure und Chlorkalium, das daher aus 0,765 Grm. Titansäure und 0,229 Grm. Chlorkalium bestand. Das trockne Salz war daher aus 0,765 Grm. Titansäure und 0,145 Grm. Kali zusammengesetzt. Bei der Behandlung des Gemenges mit Wasser wurden 0,749 Grm. Titansäure und 0,229 Grm. Chlorkalium erhalten. Hiernach besteht das titansaure Kali im Hundert aus:

	I.	II
Titansäure	76,70	75,20
Kali	14,56	14,56
Wasser	8,74	8,74
	100,00	98,50

Digitized by Google

Um zu sehen, wie weit die Resultate dieser Versuche mit dem von einer nach einer alten bekannten Methode angestellten Analyse stimmen, wurde das titansaure Kali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, aus der Lösung die Titansäure durch Ammoniak gefällt, und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kali als Chlorkalium durch Abdampfen gewonnen. Da aber das bei 100° C. getrocknete Salz nicht vollständig klar sich in Chlorwasserstoffsäure löst, so muſste es lufttrocken dazu angewandt werden. 1,830 Grm. des lufttrocknen Salzes entsprechen 1,565 Grm. des bei 100° C. getrockneten; es entweichen also beim Trocknen 14,48 Proc. Wasser. Das Resultat der Analyse war

1,194 Grm.	Titansäure	76,29
0,223 -	Kali	14,26
0,148 -	Wasser (aus d. Verlust)	9,45
1,565 Grm.		100,00

Das saure titansaure Kali enthält nach diesen Untersuchungen gegen ein Atom Kali 6 Atome Titansäure und 3 Atome Wasser. Die nach der Formel $\dot{K}\ddot{Ti}^6 + 3\dot{H}$ berechnete Zusammensetzung ist im Hundert

Titansäure	76,46
Kali	14,96
Wasser	8,58
	100,00

Mit dieser berechneten Zusammensetzung stimmt grade das Resultat der Versuche am besten überein, in welchem die Zusammensetzung unmittelbar durch die Gewichtszunahme des geglühten Salzes nach dem Glühen mit Chlorammonium bestimmt wurde.

Bei allen Versuchen ist etwas weniger Kali erhalten worden, als nach der berechneten Zusammensetzung im Salze enthalten ist. Es ist möglich, daſs bei der Bestimmung des Chlorkaliums etwas von diesem Salze durchs Erhitzen sich verflüchtigt haben kann.

Saures titansaures Natron. Dieses Salz bildet ein gröberes Pulver als das Kalisalz. Unter dem Mikroskop er-

scheint es nicht wie dieses krystallinisch, sondern aus mehr glasartigen Stücken bestehend. Es löst sich, wenn es nicht mit heiſsem Wasser behandelt oder erhitzt worden ist, vollständig wie das Kalisalz in Chlorwasserstoffsäure in der Kälte auf.

1,722 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterlieſsen beim Glühen 1,562 Grm., welche mit Salmiak geglüht 1,754 Grm. eines Gemenges von Titansäure mit Chlornatrium lieferten, das mit Wasser behandelt in 1,314 Grm. Titansäure und 0,435 Grm. Chlornatrium zerlegt wurde.

Die Zusammensetzung des sauren titansauren Natron ist daher im Hundert

	I.	II.
Titansäure	78,05	76,30
Natron	12,66	13,41
Wasser	9,29	9,29
	100,00	99,00

Die Analyse I. ist unmittetbar aus der Gewichtszunahme des mit Salmiak geglühten Salzes, die Analyse II. aus den Resultaten berechnet, welche aus diesem geglühten Gemenge durch Behandlung mit Wasser erhalten wurden.

Ich habe schon vor längerer Zeit in der oben angeführten Abhandlung gezeigt, daſs die Zusammensetzung des sauren titansauren Kalis nicht der des Natronsalzes entspricht. Es wird dieſs durch die so eben angeführten Analysen bestätigt. Das Natronsalz ist nämlich, wenn es bei 100° C. getrocknet worden ist, nach der Formel $\dot{Na}^{2}\ddot{Ti}^{9}+5\dot{H}$ zusammengesetzt. Die berechnete Zusammenstellung im Hundert ist

Titansäure	77,09
Natron	13,31
Wasser	9,60
	100,00.

Mit diesen Analysen stimmen ziemlich die überein, die schon vor 26 Jahren von mir nach einer ziemlich unvollkommnen Methode angestellt worden sind.

Ich mufs hier noch bemerken, dafs das Chlorammonium nicht, wie ich vermuthen konnte, zur Trennung der Titansäure von dem Zinnoxyd angewandt werden kann. Wird ein Gemenge beider Oxyde mit Salmiak geglüht, so verflüchtigt sich gemeinschaftlich mit dem Zinnchloridammoniak auch Titanchlorid, was gewifs bemerkenswerth ist, da die reine Titansäure mit Chlorammonium geglüht, sich an Gewicht nicht verändert. — Ein Gemenge von 1,519 Grm. Titansäure und 0,225 Grm. Zinnoxyd fuhren fort noch nach neun Glühungen abzunehmen. Das Gewicht der rückständigen Titansäure betrug nach der neunten Glühung nur 1,489 Grm. also nur 97,82 Proc. der ursprüglichen Menge.

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaures Kali. — 1,071 Grm. des Salzes gaben nach sechsmaligem Glühen mit Salmiak im Platintiegel 0,873 Grm. Rückstand, der aus Chlorkalium bestand. Das Gemenge schäumt und steigt beim Glühen. Die geglühte Masse nahm beim fortwährenden starken Glühen beständig um etwas ab, weil das Chlorkalium durch langes Glühen sich verflüchtigt. Das erhaltene Chlorkalium entspricht daher nicht ganz der angewandten Menge des schwefelsauren Kalis, denn 1,071 Grm. des schwefelsauren Salzes müfsten 0,916 statt 0,873 Grm. Chlorkalium gegeben haben.

Wenn man hingegen die Zersetzung des schwefelsauren Kali's mit Salmiak im Porcellantiegel statt im Platintiegel stattfinden läfst, so erhält man genauere Resultate, weil dann gewöhnlich das entstandene Chlorkalium nicht so leicht zum Schmelzen gebracht werden kann. Es kann sich daher nichts von demselben verflüchtigen, und der nicht geschmolzene Rückstand kann leicht und inniger von Neuem mit Salmiak gemengt werden, wodurch die Zersetzung ungemein erleichtert wird. 1,657 Grm. gaben nach fünfmaligem Glühen im Porcellantiegel 1,425 Grm. Chlorkalium. Der Rechnung nach hätte man 1,417 Grm. erhalten müssen. — In jedem Falle ist die gänzliche Zersetzung eines schwefelsauren Salzes mit starker Base durch Salmiak interessant.

Schwefelsaure Baryterde wird ebenfalls durch Salmiak zerlegt; doch erfordert die gänzliche Zerlegung eine anhaltende Behandlung. Das schmelzende Chlorbaryum umhüllt die noch nicht zersetzte schwefelsaure Baryterde und schützt sie gegen fernere Zersetzung. Man muſs das Geschmolzene pulvern, von neuem mit Salmiak mengen und glühen, wenn eine fernere Zerlegung stattfinden soll, was bei quantitativen Untersuchungen nicht füglich stattfinden kann. — Die Zerlegung scheint übrigens doch so langsam stattzufinden, daſs man auf derselben nicht eine vortheilhafte Darstellung des Chlorbaryums gründen kann. Im Porcellantiegel ist übrigens die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch Salmiak geringer als im Platintiegel.

Schwefelsaure Magnesia mit Salmiak geglüht, wird nich zersetzt. Durch langes und anhaltendes Glühen mit dem ammoniakalischem Salze wird nur so viel vom schwefelsauren Salze zerlegt, als auch, ohne mit Chlorammonium gemengt zu sein, durch die Hitze zersetzt worden wäre.

Selensaure Salze.

Selensaure Baryterde, mit Salmiak geglüht, verwandelt sich in eine Mengung von viel selenichtsaurer Baryterde mit Chlorbaryum, welche von freiem Selen braun aussieht. Für sich allein geglüht nimmt der Rückstand, indem Selen entweicht, noch stark an Gewicht ab. Er löst sich nicht vollständig in Wasser auf, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure, enthält daher keine selensaure Baryterde mehr.

Thonerde.

Wird reine geglühte *Thonerde,* fein zerrieben, mit Salmiak gemengt, und das Gemenge geglüht, so verflüchtigt sich zwar der gröſste Theil der Thonerde, doch hält es auſserordentlich schwer, selbst kleine Mengen vollständig zu verjagen. 0,526 Grm. Thonerde hinterlieſsen nach achtmaliger Behandlung mit Chlorammonium einen Rückstand von 0,053 Grm., der wegen seiner gröbern Beschaffenheit keinen recht merkbaren Gewichtsverlust durch ferneres Glühen mit Salmiak

erlitt. Durch das lange Glühen bekommt die Thonerde endlich eine solche Dichtigkeit, daſs sie der Zerlegung durch Salmiak widerstehen kann.

Wenn bei quantitativen Analysen aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder durch Schwefelammonium gefällt worden ist, so muſs, wie sich aus dem erwähnten Versuche ergiebt, die Fällung gut vom Salmiak ausgewaschen werden, weil sonst beim Glühen Chloraluminium sich verflüchtigen und ein Verlust entstehen würde.

Der Platindeckel des Tiegels überzieht sich oft beim Glühen des Gemenges der Thonerde mit Salmiak mit einem Hauche von Thonerde, durch Oxydation des sich verflüchtigenden Chloraluminiums enstanden. Durch Bestreuen mit Salmiak und Glühen verflüchtigt sich diese Thonerde vollständig.

Schwefelsaure Thonerde. — Mit Salmiak gemengt und geglüht, hinterläſst sie gar keinen Rückstand; doch muſs, selbst bei Anwendung kleiner Mengen, die Behandlung mit Salmiak sehr oft wiederholt werden.

Alaun. — Dieser günstige Erfolg lieſs vermuthen, daſs durch Salmiak sehr leicht die Zusammensetzung des Alauns gefunden werden könnte. Es hat dieſs gewissermaaſsen ein technisches Interesse, denn da der jetzt im Handel vorkommende Alaun aus Mengungen von Kali- und Ammoniakalaun besteht, so würde man nach der Behandlung mit Salmiak aus der Menge des gebildeten Chlorkaliums sehr leicht auf die Menge des Kalialauns in einer Alaunart schlieſsen können.

Der günstige Erfolg scheiterte aber an der Bildung der sehr schwer flüchtigen Doppelverbindung von Chlorkalium und Chloraluminium. 2,448 Grm. des krystallisirten Kalialauns hinterlieſsen nach viermaliger Behandlung mit Salmiak 0,620 Grm. Rückstand. Mit Wasser behandelt, hinterlieſs derselbe eine groſse Menge von Thonerde; die Auflösung enthielt aber keine Schwefelsäure. Es hätten aus 2,448 Grm. Alaun 0,384 Grm. Chlorkalium erhalten werden müssen.

Beryllerde.

Beryllerde verhält sich gegen Salmiak der Thonerde ähnlich. *Kohlensaure Beryllerde*, aus der Auflösung der Erde in kohlensaurem Ammoniok durchs Erhitzen erhalten, welche bekanntlich ein sehr lockeres Pulver bildet, verflüchtigt sich zwar, wenn sie mit Salmiak gemengt erhitzt wird, gröfstentheils aber durch das lange Glühen erhält die rückständige Beryllerde eine solche Beschaffenheit, dafs sie immer hartnäckiger der Einwirkung des Salmiaks widersteht, und endlich ein kleiner Rückstand bleibt, der beim ferneren Glühen mit Salmiak nicht zu verflüchtigen ist.

Die durch Ammoniak gefällte Beryllerde wird bei der Behandlung noch schwerer verflüchtigt, als die kohlensaure Erde. Krystallisirte schwefelsaure Beryllerde, nach der Entwässerung mit Salmiak geglüht, verhielt sich ähnlich.

Eisenoxyd.

Wird Eisenoxyd, mit Salmiak gemengt, geglüht, so schmilzt die Masse und steigt sehr leicht aus dem Tiegel heraus. Es verflüchtigt sich viel Eisenoxyd als Chlorid in rothen Dämpfen, und innerhalb des Tiegels und auf den Deckel setzt sich Eisenoxyd von krystallinischer Beschaffenheit, durch Oxydation aus dem Chlorid entstanden, so fest an, dafs es nur mit grofser Mühe abzulösen ist. Der krystallisirte Eisenglanz, welcher sich in Vulkanen, namentlich im Krater des Vesuvs, findet, mag auf eine ähnliche Art durch Einwirkung von Salmiakdämpfen auf eisenhaltige Mineralien entstanden sein.

Manganoxyde.

Manganoxyd-Oxydul mit Salmiak geglüht, giebt einen geschmolzenen Rückstand von bräunlicher Farbe. Wird er beim Zutritt der Luft geglüht, so vermindert sich sein Gewicht; beim Ausschlufs der Luft von Neuem, mit Salmiak gemengt, geglüht, nimmt er an Gewicht zu. Der Rückstand besteht aus Manganchlorür, das sich in Wasser mit Hinter-

lassung von Oxyd-Oxydul auflöst. Die Auflösung giebt mit Kalihydratlösung einen rein weiſsen Niederschlag.

Nickeloxyd.

0,187 Grm. reines Nickeloxyd, mit Salmiak geglüht, gaben nach viermaliger Behandlung mit diesem Salze 0,145 Grm. metallisches Nickel, von stark magnetischer Beschaffenheit, das sich mit Wasserstoffgasentwickelung in Chlorwasserstoffsäure löste. — In der angewandten Menge des Oxyds sind 0,147 Grm. Nickel enthalten.

Arseniknickel (krystallisirte Nickelspeise) wird nur theilweise zersetzt, das Arsenik verflüchtigt sich langsam, und das Nickel wird in Chlornickel, nicht in metallisches Nickel verwandelt.

Kobaltoxyd.

Kobaltoxyd wird auf dieselbe Weise wie Nickeloxyd durch Salmiak zu metallischem Kobalt reducirt, das magnetisch ist, und sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Chlorwasserstoffsäure löst.

Wismuthoxyd.

Auch Wismuthoxyd giebt, mit Salmiak geglüht, unter lebhafter Verpuffung, metallisches Wismuth.

Silberverbindungen.

Chlorsilber mit Chlorammonium gemengt und geglüht, verändert sich nicht; das Chlorsilber bleibt im geschmolzenen Zustand zurück.

Silberoxyd mit Salmiak geglüht, giebt sowohl metallisches Silber als auch Chlorsilber. Durch die erste Einwirkung der Hitze wird ein Theil des Oxyds zu metallischem Silber reducirt, das durchs Glühen mit Salmiak nicht verändert wird; der Theil des Oxyds, der durch die Hitze noch nicht reducirt ist, wenn das Chlorammonium zu wirken anfängt, verwandelt sich in Chlorsilber.

Antimonsilber, natürliches, grobkörniges, vom Wolfach,

Ag^2Sb, gepulvert, mit Salmiak gemengt, wird nur unvollständig zersetzt. Durch oft erneute Behandlung würde metallisches Silber zurückbleiben; denn je öfter man es mit Salmiak behandelt, desto minder spröde wird der Rückstand. Es ist aber schwer dahin zu bringen, alles Antimon zu verflüchtigen. Als der zurückbleibende Regulus mit Salpetersäure behandelt wurde, hinterlieſs es noch antimonichte Säure.

Bleiverbindungen.

Bleioxyd mit Chlorammonium geglüht, verwandelt sich in Chlorblei, das beim Zutritt der Luft und bei erneuertem Zusetzen von Salmiak sich gänzlich verflüchtigen kann.

Schwefelblei mit Salmiak geglüht, giebt einen geschmolzenen schwarzbraunen Rückstand, eine Verbindung von Chlor- und Schwefelblei, die beim Glühen, beim Zutritt der Luft starke Dämpfe von Chlorbei ausstöſst, und sich endlich durch erneuertes Zusetzen von Chlorammonium gänzlich verflüchtigen kann.

Zinnoxyd.

Mit Salmiak geglüht, verflüchtigt sich das Zinnoxyd vollständig und ohne Rückstand. Sind aber die Mengen des angewandten Zinnoxyds einigermaſsen bedeutend, so muſs die Behandlung mit Salmiak öfter wiederholt werden.

Daſs zinnsaure Alkalien vortrefflich durch Glühen mit Salmiak ihrer Zusammensetzung nach erkannt werden können, ist von mir schon früher bemerkt worden [1]).

Zinkoxyd.

Mit Salmiak erhitzt, giebt das Zinkoxyd geschmolzenes Chlorzink, das sich beim Ausschluſs der Luft sehr schwer, aber beim Zutritt der Luft und in einer Atmosphäre von Salmiakdämpfen leicht gänzlich verflüchtigt. — Entwässertes schwefelsaures Zinkoxyd mit Chlorammonium geglüht, schäumt stark, und steigt leicht aus dem Tiegel. Der Rück-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 73, S. 584.

stand mehrere Male von Neuem mit Salmiak geglüht, verflüchtigt sich endlich gänzlich.

Chromoxyd und Chromsäure.

Chromoxyd mit Chlorammonium geglüht, erleidet keine Veränderung. Das Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd nach dem Entwässern mit Salmiak geglüht, giebt eine Mengung von Chromoxyd und Chlorkalium. — *Neutrales chromsaures Kali* mit Salmiak behandelt, hinterläſst ebenfalls eine Mengung von Chromoxyd und Chlorkalium. Man kann daher das chromsaure Alkali durchs Glühen mit Salmiak sehr gut seiner Zusammensetzung nach bestimmen; der geglühte Rückstand, mit Wasser behandelt, hinterläſst Chromoxyd ungelöst, während sich das alkalische Chlormetall in Wasser auflöst.

Uranverbindungen.

Salpetersaures Uranoxyd wird durchs Glühen mit Salmiak in Uranoxyd-Oxydul verwandelt.

Kieselsäure.

Künstlich bereitete Kieselsäure verliert durch die Behandlung mit Salmiak an Gewicht, wird dann aber durch das längere Glühen in einen solchen Zustand der Dichtigkeit versetzt, daſs sie durch Chlorammonium nicht mehr angegriffen und zersetzt wird.

Kieselsaures Natron. — Das Salz wurde im krystallisirten Zustande mit Salmiak gemengt und geglüht. Durch die groſse Menge des Krystallisationswassers entstand aber ein so starkes Schäumen, daſs keine quantitative Bestimmung stattfinden konnte.

Das Salz wurde daher im entwässerten Zustande, mit Salmiak gemengt, geglüht. Es wurde ein geschmolzener Rückstand erhalten, der sich im Wasser, mit Hinterlassung von Kieselsäure, auflöste. Aber durch die Behandlung mit Salmiak war nur der kleinste Theil des Salzes zersetzt worden; denn die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersät-

tigt und zur Trockniſs abgedampft, gab den gröſsten Theil der im Salze enthaltenen Kieselsäure.

Phosphorsaure Salze.

1,112 Grm. *phosphorsaures Natron* ($\dot{\text{Na}}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$) mit Salmiak geglüht, gab einen geschmolzenen Rückstand, der 1,208 Grm. wog und dessen Gewicht durch mehrmalige Behandlung mit Salmiak endlich bis auf 1,172 Grm. sich verminderte, worauf mit dem Glühen aufgehört wurde.

Dieser Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die erhaltene Masse in Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, gab 0,457 Grm. Chlorsilber (= 9,63 Proc. Chlor).

Nachdem aus der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd entfernt worden war, wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Es wurden 0,911 Grm. geglühte phosphorsaure Magnesia (=49,23 Proc. Phosphorsäure) erhalten. Im phosphorsauren Natron sind 53,32 Proc. Phosphorsäure enthalten.

Beim Glühen des phosphorsauren Natrons mit Salmiak findet eine theilweise Zersetzung des Salzes statt; es bildet sich Chlornatrium, und Phosphorsäure wird als Chlorid ausgetrieben. Glüht man länger, wenn der Salmiak sich verflüchtigt hat, so wird durch die Phosphorsäure und durch den Einfluſs der atmosphärischen Luft und der Feuchtigkeit derselben Chlor als Chlorwasserstoff verjagt, woher ein abwechselndes Zu- und Abnehmen am Gewicht stattfindet. Etwas Aehnliches hatte ich schon vor sehr langer Zeit beim Glühen eines Gemenges von Chlorbaryum und Phosphorsäure bemerkt [1]). Es bilden sich in diesen Fällen Verbindungen ähnlicher Art, wie sie in der Natur als Apatit und Grünbleierz vorkommen.

Phosphorsaure Kalkerde wird durchs Glühen mit Salmiak nicht zersetzt; das Gewicht derselben bleibt unverändert.

1) Poggendorff's Annal. Bd. 18. S. 211.

Ich habe schon früher bemerkt, daſs durch Behandlung mit Salmiak der Natrongehalt im antimonsauren Natron mit Genauigkeit bestimmt werden kann [1]).

Ganz vortrefflich kann durch die Behandlung mit Chlorammonium das Schwefelsalz aus Schwefelnatrium und Antimonsulfid, das allgemein unter dem Namen des Schlippeschen Salzes bekannt ist, seiner Zusammensetzung nach bestimmt werden. Dasselbe enthält nach Rammelsberg 18, nach Schlippe aber 20 Atome Wasser.

Bis 100° C. getrocknet, verlieren 1,500 Grm. 0,477 Grm. Wasser oder 31,80 Proc. Durch einmalige Behandlung mit Chlorammonium wurde ein Rückstand von 0,541 Grm. erhalten, der sich durch nochmaliges Glühen mit Salmiak an Gewicht nicht mehr veränderte. Es bestand aus reinem Chlornatrium, und enthielt weder Spuren von Schwefelsäure noch von Antimon. Das Chlornatrium entspricht 14,26 Proc. Natrium im Salze.

2,933 Grm. des krystallisirten Salzes gaben bei einem zweiten Versuche, nach dem Glühen mit Salmiak, 1,069 Grm. Chlornatrium, 14,45 Proc. Natrium im Salze entsprechend. Enthält das Salz 18 Atome Wasser, so müssen der Berechnung nach 14,21 Proc. Natrium darin enthalten sein. Nimmt man aber 20 Atome Wasser darin an, so enthält das Salz nur 13,71 Proc. Natrium. Man sieht, daſs die Resultate der beiden erwähnten Versuche die Angabe von Rammelsberg bestätigen.

Von den 18 Atomen Wasser wurden beim Trocknen bei 100° C. 17 Atome oder 31,86 Proc. verflüchtigt. Der oben angeführte Versuch gab 31,80 Proc. Wasser.

Das Schlippe'sche Salz verliert beim Schmelzen seinen ganzen Wassergehalt. Auch durchs Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas wird es nicht anders verändert, als daſs es seinen Wassergehalt verliert. Der Verlust ist zwar um ein weniges gröſser, weil mit dem Wasser eine

1) Poggendorff's Annal. Bd. 73. S. 584.

höchst geringe Menge von Schwefel und Schwefelwasserstoff sich entwickelt. 3,347 Grm. gaben, in Wasserstoffgas erhitzt, einen Rückstand von 2,1915 Grm. Der Gewichtsverlust war also 1,1555 Grm. oder 34,52 Proc.; der Berechnung nach sollte er nur 33,09 Proc. betragen. In jedem Falle ist es bemerkenswerth, daſs das Salz durchs Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas nicht zersetzt wird, und Schwefel verliert. Antimonsaures Natron wird zum Theil durch Wasserstoffgas zu Antimon reducirt.

Auch durchs Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas wird das Schlippe'sche Salz wesentlich auf keine andere Weise verändert, als daſs es wasserfrei wird. Es werden dabei durch die Kohlensäure nur unbedeutende Spuren von Schwefelwasserstoffgas erzeugt. 2,9575 Grm. des Salzes gaben nach dem Schmelzen in Kohlensäuregas einen Rückstand von 1,965 Grm., also einen Verlust von 33,55 Procent; was ziemlich genau den Wassergehalt des Salzes ausdrückt.

Genauer fast als durchs Glühen in Wasserstoffgas und in Kohlensäuregas kann der Wassergehalt im Schlippe'schen Salze durch vorsichtiges Schmelzen im Porcellantiegel mit aufgelegtem Deckel erhalten werden. 2,299 Grm. verloren auf diese Weise durchs Schmelzen 0,763 Grm., oder 33,19 Proc. Wasser. In einem andern Versuche war der Verlust beim Schmelzen von 1,660 Grm. 0,544 Grm. oder 32,77 Proc., was ziemlich genau mit dem Wassergehalte des Salzes übereinstimmt.

Der Rückstand nach dem Schmelzen sieht immer, auch wenn dasselbe in Wasserstoffgas geschieht, röthlichgrau oder schwarz aus. Das geschmolzene Salz löst sich bis auf eine sehr geringe Menge eines rothbraunen Pulvers vollständig in Wasser auf.

Läſst man das geschmolzene Salz an der Luft stehen, so zerfällt es, wie dies auch schon früher bemerkt worden ist, zu einem voluminösen Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint dies krystallinisch, aber die Krystalle sind nicht reguläre Tetraëder, in welchem das Schlippe'sche Salz

krystallisirt. 2,299 Grm. des Salzes, welche durchs Schmelzen einen Rückstand von 1,536 Grm. hinterlassen hatten, hatten durchs Liegen an der Luft nach vier Tagen 0,644 Grm., oder 28,01 Proc. zugenommen, welche Gewichtszunahme nach mehreren Wochen sich nicht mehr vergröſserte. Das geschmolzene Salz hatte also nur $\frac{5}{6}$ von dem Wassergehalte aus der Luft aufgenommen, den es durchs Schmelzen verloren hatte; also nur 15 Atome, mit welchen es ein ebenfalls krystallinisches Salz bildet.

Arseniksaure Salze.

Es ist schon früher bemerkt worden, mit welcher Genauigkeit, und wie schnell die Arseniksäure von den Alkalien, namentlich vom Natron durch Salmiak getrennt werden kann [1]). Auch die *arseniksaure Kalkerde* wird durch Chlorammonium zerlegt, obgleich schwerer als das arseniksaure Natron. 0,342 Grm. gaben nach fünfmaligem Glühen mit Salmiak einen Rückstand von 0,266 Grm. Chlorcalcium, das frei von jeder Spur von Arsenik war. Die Menge des erhaltenen Chlorcalciums ist aber etwas gröſser, als die, welche sich nach der Berechnung ergiebt, denn 0,342 Grm. des arseniksauren Salzes entsprechen nur 0,221 Grm. Chlorcalcium. Der Grund dieses Mangels an Uebereinstimmung liegt aber in der nicht völligen Reinheit der angewandten arseniksauren Kalkerde, welche etwas kohlensaure Kalkerde enthielt.

Dahingegen läſst sich die *arseniksaure Magnesia* nicht durch Salmiak zersetzen, auch nicht wenn zuletzt etwas kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird. Ich glaubte dadurch endlich reine Magnesia zu erhalten, aber wie oft auch die Operation wiederholt wurde, es blieb die arseniksaure Magnesia ziemlich unverändert zurück.

Es läſst sich aber die arseniksaure Magnesia durchs Glühen mit schwefelsaurem Ammoniak wie es scheint vollständig zersetzen, so daſs im geglühten Rückstand kein Arse-

1) Poggendorff's Annal. Bd. 73, S. 584.

nik enthalten ist. Bei quantitativen Bestimmungen ist aber das schwefelsaure Ammoniak nicht anzuwenden. Die Mengung mit dem Salze schmilzt beim Erhitzen, und schäumt so stark, daſs ein Uebersteigen der Masse aus dem Tiegel nicht zu vermeiden ist.

Borsaure Salze.

Wird Borax mit Salmiak gemengt geglüht, so entweicht letzterer unverändert. Schüttet man auf den Rückstand wiederum Salmiak, so entweicht derselbe früher, ehe der Borax zu schmelzen anfängt.

Fluormetalle.

Fluornatrium mit Salmiak geglüht, wird, wie dies schon Berzelius gezeigt hat, zersetzt. 0,870 Grm. des Salzes, so lange mit Salmiak geglüht, bis das Gewicht des Rückstandes constant blieb, wogen 1,198 Grm. Dieser Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt, brachte aber noch eine bedeutende Aetzung auf Glas hervor. Unstreitig schützt die Decke des schmelzenden Chlornatriums das noch unzersetzte Fluornatrium gegen die fernere Zersetzung durch Salmiak. — 0,870 Grm. Fluornatrium entsprechen 1,214 Grm. Chlornatrium.

Schwerer noch als Fluornatrium wird *Fluorcalcium* zersetzt. Durchs Glühen mit Chlorammonium nimmt zwar die Masse beständig ab, aber die Zersetzung ist eine sehr unvollständige, und sie geht um so langsamer von statten, je mehr Chlorcalcium sich gebildet hat, die Masse daher schmilzt, und sich dann nicht gut mehr mit neuem Salmiak mengen läſst.

Brommetalle.

Bromnatrium mit Salmiak geglüht wird zersetzt, aber nicht vollständig. Nach neunmaligem Glühen mit Salmiak gaben 0,810 Grm. des Salzes, welche 0,460 Grm. Chlornatrium entsprechen, einen Rückstand von 0,500 Grm., dessen Auflösung in Wasser, mit Aether und Chlorwasser geprüft, starke Reactionen von Brom zeigte.

Jodmetalle.

1,029 Grm. *Jodkalium* gaben nach eilfmaligem Glühen mit Salmiak einen Rückstand von 0,438 Grm., der meistentheils aus Chlorkalium bestand. Die Auflösung gab aber mit Chorwasser und Stärkmehl, oder auch selbst nur mit Salpetersäure versetzt, noch starke Reactionen auf Jod. — 1,029 Grm. Jodkalium entsprechen 0,462 Grm. Chlorkalium.

Es ist bemerkenswerth, nicht nur, daſs das Chlorammonium die Brom- und Jodmetalle nicht vollständig zersetzen kann, sondern auch, daſs es sich eben so wie gegen diese auch gegen die Fluormetalle verhält, deren theilweise Zersetzbarkeit durch Salmiak eigentlich nicht vorauszusehen ist.

Salpetersaure Salze.

Salpetersaures Kali wird leicht und vollständig durchs Glühen mit Salmiak zersetzt. 1,371. Grm., welche 1,011 Grm. Chlorkalium entsprechen, gaben, nach dreimaliger Behandlung mit Chlorammonium, 1,008 Grm. Chlorkalium, welche vollkommen rein von jeder Spur von Salpetersäure waren.

IX. *Die elektrische Flammenwirkung.*

Hr. von Rees hat (im 3. Hefte dieses Bandes, S. 379) den Streit über die Flammenwirkung zu schlichten gesucht, indem er ein Versehen von seiner Seite zugiebt, das eine leichte Modification dessen, was er seine Theorie nennt, nöthig mache. In der That aber fällt mit dem Eingeständnisse dieses Versehens Alles, was der Verfasser über Flammenwirkung und verwandte Gegenstände Neues vorgebracht hat. — Der Verfasser hat in seinem ersten Aufsatze (*het instituut* 1846) das mangelnde Leitungsvermögen der Gassäule über der Flamme in den Vordergrund gestellt, was

schon daraus hervorgeht, daſs er die Versuche über dasselbe mit zwei Figuren zu begleiten für nöthig hielt. Neu war in dem Aufsatze die Folgerung, daſs die Gassäulen der gewöhnlichen Flammen nicht leiten und daſs die Flamme unmittelbar die elektrische Wirkung hervorbringe. In einem zweiten Aufsatze (diese Annal., Bd. 73, S. 41) werden aus weitläufig beschriebenen Versuchen einige neue Sätze über die Influenz und Spitzenwirkung abgeleitet. Ich habe gezeigt, daſs die Versuche des ersten Aufsatzes nicht zu der gemachten Folgerung berechtigen und die Sätze des zweiten den Grundsätzen der Elektricität widersprechen. Da Hr. v. Rees es für gut befunden hat, mir für die erste Bemerkung Dank zu sagen, so hätte er, beiläufig bemerkt, dasselbe in Betreff der zweiten zu thun, nicht unterlassen sollen. — In der neuesten Notiz gesteht der Verfasser das Leitungsvermögen der Gassäule über der Flamme zu und behauptet bei seiner frühern Erklärung zu beharren — aber er behauptet es, ohne es zu thun. Denn wenn Derselbe bei einer, von einer leitenden Röhre umgebenen Flamme die elektrische Wirkung ausschlieſslich von der Gassäule herleitet (a. O. S. 380), so muſs dasselbe von jeder frei brennenden Flamme gelten, da dieselbe, nach dem Geständnisse des Verfassers, von einer leitenden Gassäule umgeben ist. Die „unbezweifelte Beweglichkeit der Flammentheilchen" hat also für die Wirkung der Flamme keine Bedeutung. Daſs die Beweglichkeit der leitenden Gassäule zur betrachteten Erscheinung mitwirke, ist seit 1747 (*du Tour*) bis heut nicht in Frage gestellt gewesen, sondern nur, ob dieselbe zur Hervorbringung der Erscheinung wesentlich nothwendig sey. Dies habe ich zuerst verneint, indem ich neben der elektrischen Mittheilung auch die Influenz zur Erklärung der Flammenwirkung benutzte. In diesem Erklärungsprincipe liegt der Nerv des Streites und nicht in der Existenz der Dampfspitzen, die dem Hrn. v. Rees so viel zu schaffen macht. Ich habe Dampfspitzen angenommen, weil in der Vorstellung derselben die, nach meiner Erklärungsart oft sehr complicirten, Ableitungen der einzelnen Wirkungen

der Flamme sich zusammenfassen lieſsen. Man pflegt in der Physik gegen Hypothesen, die einen ähnlichen Zweck haben und erfüllen, nicht allzustreng zu seyn, und sie beizubehalten, bis ein schlagender Einwand gegen sie erhoben wird. Als ein solcher dürfte aber der einzige stehengebliebene Einwand des Hrn. v. Rees, daſs man die Spitzen nicht sehen könne, schwerlich zu bezeichnen seyn.

Berlin, den 3. August 1848. P. Rieſs.

X. *Ueber die Aufeinanderfolge der Farben in den Newton'schen Ringen; von Ernst Brücke.*

(Gelesen in der physikal. Gesellschaft zu Berlin, am 7. Juli 1848.)

Wenn man eine Tafel krystallisirten Gyps mit einem sehr scharfen Messer so anschneidet, daſs die möglichst glatte Schnittfläche die Tafel unter einem Kantenwinkel von etwa zehn und einigen Graden zuschärft, und dieselbe dann zwischen zwei Glasplatten in eine Schicht von Canada-Balsam lagert, so zeigt der zugeschärfte Rand, bei zwanzigmaliger Vergröſserung zwischen zwei Nicol'schen Prismen betrachtet, ein System von Streifen, das den Newton'schen Ringen, wie leicht einsichtlich, in der Weise analog ist, daſs es bei gekreuzten Prismen den Ringen im auffallenden Licht, bei parallelen Prismen denen im durchfallenden entspricht.

Ueber die Art, wie die Farben der verschiedenen Ringe aus den Spectralfarben zusammengesetzt sind, kann man sich bekanntlich eine leichte Uebersicht verschaffen, indem man sich ein vollständiges Spectrum vom äuſsersten Roth bis zum äuſsersten Lavendelgrau so auf Papier darstellt, daſs die Farben in horizontaler Richtung neben einander liegen, und dann das ganze Spectrum in verticaler Richtung in helle und dunkle Abtheilungen bringt, und zwar in der Weise, daſs die Abtheilungen in den einzelnen Farben den Wel-

Digitized by Google

lenlängen proportional sind. Fängt man diese Abtheilungen von einer horizontal durch das Spectrum gezogenen geraden Linie nach abwärts mit einer halben dunkeln Phase an, so geben die mit dieser Horizontalen parallelen Querschnitte des Spectrums in ihrer Aufeinanderfolge die Farbenfolge des Newton'schen Ringsystems in der Weise an, dafs diejenigen Farben, welche von dem Querschnitte in einer hellen Phase betroffen werden, in die Farbe des reflectirten, diejenigen, welche in einer dunkeln Phase betroffen werden, in die des durchgehenden Lichtes eingehen. Fängt man die Abtheilungen mit einer halben hellen Phase an, so findet natürlich das Umgekehrte statt.

Wenn man sich nun auf diese Weise die Componenten der Farben übersichtlich zusammenstellen kann, so bleibt es doch der Beobachtung überlassen, die Farben selbst in ihren einzelnen Uebergängen genau kennen zu lernen, und hierzu bieten die bekannten Ring- und Streifensysteme, seyen sie durch ein Newton'sches Farbenglas oder durch eine schräg angeschnittene Gypstafel hervorgebracht, nicht die passende Gelegenheit, weil namentlich in den ersten Ringen die einzelnen Farben auf einen zu kleinen Raum beschränkt sind, um sie mit Sicherheit zu erkennen. Da die Farbenfolge der Newton'schen Ringe für die ganze Chromatik von so hohem Interesse ist, so habe ich sie einer erneuten Untersuchung unterworfen, indem ich von einem Gypskrystalle solche keilförmige Stücke abzuspalten suchte, die an einem Rand möglichst dünn sind und von da an in möglichst breiten und möglichst niedrigen Terrassen an Dicke zunehmen. Durch Untersuchung einer grofsen Menge solcher Stücke unter dem Polarisationsmikroskop bei verschiedenen Vergröfserungen, habe ich mir eine Uebersicht über die Farbenfolge erworben, welche mir manche der früheren Angaben als ungenau erscheinen läfst. Wir wollen zunächst die Farben des Newton'schen Ringsystems im reflectirten Lichte betrachten, und zugleich ihre Complemente, also die Farben der Ringe im durchfallenden Lichte, berücksichtigen.

Den ersten Ring am schwarzen Centrum beschreibt Newton als blau. Er sagt aber selbst (*Opt. II. Pars I. Obs. IV.*): »*Coloris caerulei adeo pusillum erat quod aspectu perciperetur, ut eum in circulis, quos prismata exhibuerunt, discernere omnino non potuerim; neque vero in eo violacei quidquam distincte cernere potui.*« In der That ist diese Farbe nicht Blau, sondern Lavendelgrau. Die lavendelgrauen Strahlen, als die brechbarsten, tauchen zuerst aus dem Dunkel auf und die übrigen mischen sich ihnen in solchen Verhältnissen bei, daſs durch ein Uebergewicht der blauen und violetten Strahlen über die weniger brechbaren, ihre eigenthümliche Tinte erhalten wird und sich nur durch die wachsende Helligkeit immer mehr dem Weiſs zu nähern scheint. Das Complement dieses Lavendelgrau ist, wie ich unlängst in diesem Bande d. Annal. S. 461, gezeigt habe, ein schönes und reines Braun, welches in dem Maaſse gesättigter und dunkler wird als das Lavendelgrau an Helligkeit zunimmt. Newton nennt diese Farbe: »*rubeus flavescens*«, was nur daran liegen kann, daſs sein Farbenglas sie ihm nicht deutlich zeigte.

Als zweite Farbe vom Centrum aus giebt Newton Weiſs an; reines Weiſs aber ist hier nicht zu finden, sondern wenn das Lavendelgrau eine gewisse Helligkeit erlangt hat, so nimmt es einen leichten Stich ins Grüne an (indem das Grün in das Maximum seiner Intensität gelangt, während das Roth wegen seiner gröſseren Wellenlänge noch zurück ist), und geht gleich darauf in ein sehr blasses Strohgelb über. Diese Phase ist die hellste im ersten Ringsystem und als Complement zeigt sich ein dunkles Rothbraun, welches in eine andere Farbe übergeht, die man sich aus dem tiefsten Violet mit etwas Grau gemischt vorstellen muſs und die ich mich nur an gewissen Dahlien gesehen zu haben erinnere. Wirkliches Schwarz kommt nirgend zu Stande. Aus dem oben erwähnten blassen Gelb wird sehr bald ein entschiedenes Braungelb, welches durch tief Orange in tiefes Roth übergeht, und hiermit ist das erste Ringsystem nach Newton's Abtheilung geschlossen. Als Complemente zu den

letztgenannten Farben treten auf: ein dunkles nicht ganz reines Violet, Graublau, helleres Graublau und endlich ein sehr blasses und unreines Grün.

Das zweite Newton'sche Ringsystem beginnt mit dem Eintreten der lavendelgrauen und violetten Strahlen in ihre zweite helle Phase. Es entwickeln sich nach einander Purpur, Violet, Indigo, Himmelblau und Hellgrün, bei dessen Uebergang zum Gelb die Lichtstärke am gröſsten ist. Das Gelb ist wesentlich von dem des ersten Systems unterschieden; es nähert sich dem reinen Gelb des Spectrums und geht durch Hellorange in ein helles und mittleres Roth über. Die Farben des durchfallenden Lichtes in diesem System sind: Hellgelbgrün, Hellgelb, Goldgelb, Orange, Roth, tief Purpur, Violet und dann, mit wieder wachsender Helligkeit, Blau und Grün.

Das dritte Ringsystem fängt wie das zweite mit Purpur an, dann folgen Violet, Indigo und Blau, welche Farben jedoch nicht ganz rein sind, dann Meergrün und gleich darauf ein so brillantes Grün, wie keins der früheren Ringsysteme aufzuweisen hat. Dieses Grün geht durch ein blasses Gelbgrün in ein falbes Gelb und demnächst in sogenannte Fleischfarbe und in Roth über. Die Complementfarben in diesem System sind: Hellgelbgrün, welches durch unreines Gelb in Fleischfarbe (als Complement des Meergrün) und demnächst in Roth übergeht: darauf Purpur, Graublau, Meergrün und brillantes Grün.

Den Uebergang vom dritten zum vierten Ringsystem bezeichnet Newton, indem er das dritte System schlieſst mit: *»ruber subcoeruleus«* und das vierte anfängt mit: *»viridis subcoeruleus«* und ich glaube, daſs diese Bezeichnungen so richtig sind, als es die Armuth der Sprache für Farben zuläſst. Man muſs aber wohl bemerken, daſs weder das *»ruber subcoeruleus«* der Purpur, noch das *»viridis subcoeruleus«* das Meergrün des vorigen Systems ist. Beide Farben sind matt und verwaschen, gleichsam als ob sie mit einem Schleier überdeckt wären. Hierauf folgt ein lebhaftes Grün, das, nach Newton, durch Gelbgrau in Roth

übergeht. Ich kann hiermit aber nicht übereinstimmen. Ich finde nur, daſs das Grün etwas heller wird und dann durch Graugrün in Grauroth und noch ziemlich lebhaftes Fleischroth übergeht. Es ist an und für sich schwer den Ton dieses Ueberganges zu unterscheiden; man belehrt sich aber über denselben wenn man das Complement untersucht. Man findet dann, daſs das complementäre Roth nicht durch Purpur sondern durch einen schmutzig rothen Ton in das complementäre Grün übergeht.

Das fünfte System wird gebildet, indem das Roth ins Falbe zieht, in ein mattes Blaugrün und demnächst wieder durch einen ähnlichen falben Ton ins matt Fleischrothe übergeht. Die Complemente sind mattes Fleischroth und mattes Blaugrau.

Das sechste System wird gebildet, indem das Fleischroth durch Röthlichgrau wieder in blaſs Blaugrün und demnächst wieder in sehr mattes Fleischroth übergeht.

Von hier an kann man den Ton der Uebergänge nicht mehr unterscheiden, sondern es zeigen sich nur noch die Hauptfarben des siebenten und achten Systems als sehr mattes Fleischroth und Blaugrün.

Königsberg, den 3. Juli 1848.

XI. *Ueber die Färbung des Wismuths auf galvanischem Wege; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht d. Academie. Klassensitzung v. 3. Juli d. J.)

Bekanntlich nimmt das Wismuth, wenn es nach dem von Quesneville angegebenen Verfahren durch Schmelzen mit Salpeter gereinigt wird, die prächtigsten, theils goldgelben, theils grünen und röthlichen Farben an, und eben so ist bekannt, daſs es, mit Wasser befeuchtet der Luft ausgesetzt, in einiger Zeit braunroth und zuletzt veilchenblau anläuft. Es scheint indeſs noch nicht beobachtet zu seyn, daſs man

Digitized by Google

gleiche oder ähnliche Farben auf Wismuthflächen von beliebiger Gröſse ganz nach Willkühr und in verhältniſsmäſsig sehr kurzer Zeit hervorrufen kann, wenn man solche Flächen in Kalilauge als positive Elektroden eines galvanischen Stromes anwendet.

Der Verfasser, der bei Gelegenheit anderer Untersuchungen auf diese Thatsache geleitet wurde, bediente sich hierbei in der Regel einer Batterie von zwei Grove'schen Bechern und einer Lösung von 1 Thl. Aetzkali in 4 oder 6 Thl. Wasser, in welcher der positiven Wismuth-Elektrode eine Platinplatte als negative Elektrode gegenüberstand. Bei einer solchen Combination überzieht sich die Wismuthplatte in wenig Augenblicken und in voller Gleichförmigkeit mit einer Reihe von Farben, deren successives Auftreten im Allgemeinen ganz dem Gesetz der Newton'schen Farbenringe folgt, indem der Reihe nach Gelb, Roth, Violett, Blau und Grün hintereinander erscheinen. Durch schickliches Unterbrechen des Stromes kann man jede dieser Farben festhalten: jedoch tritt ihre wahre Natur erst dann hervor, wenn man die Wismuthplatte zur Flüssigkeit herauszieht, mit der Spritzflasche wohl abspült und an der Luft trocknen läſst.

Die so erhaltenen Farben zeigen, wenn die Platte gut geschliffen und polirt worden, auch frei von Arsenikgehalte ist, einen Glanz und eine Lebhaftigkeit, welche die der Nobili'schen und Böttger'schen Farben wohl noch übertreffen möchten, vermuthlich weil das Substrat derselben durchsichtigerer und farbloserer Natur ist, als das Blei- und das Manganhyperoxyd, welche das Material zu den letztgenannten Farben bilden. [1]) Unterhält man den Strom, nachdem das Grün erschienen ist, noch einige Zeit, so wird die Wismuthplatte wiederum farblos, und nun kommen Farben zweiter Ordnung zum Vorschein, die aber lange nicht so rein und glänzend wie die der ersten sind. Die Wismuthfarben bilden hiedurch eine Art von Gegensatz zu den Blei- und Manganfarben, die gerade erst in der zweiten Ordnung

1) Siehe R. Böttger, Ann. Bd. 50. S. 45.

ihre gröſste Lebhaftigkeit entwickeln. Es wäre indessen möglich, daſs sich auch die Wismuthfarben zweiter Ordnung in höherer Lebhaftigkeit darstellen lieſsen, wenn man eine Batterie von gröſserer Becherzahl anwendete. Bei der oben genannten Batterie von zwei Bechern wird der Strom durch die geringe Leitungsfähigkeit der auf das Wismuth abgelagerten Substanz so geschwächt, daſs die Darstellung jener zweiten Farbenreihe einige Stunden Zeit erfordert.

Uebrigens kann das successive Auftreten zweier Farbenreihen, getrennt durch eine Schicht von vollkommener Farblosigkeit, wohl keinen Zweifel hinterlassen, daſs die Wismuthfarben nur der Dicke der sie bildenden Schichten ihre Entstehung verdanken, während es noch ungewiſs seyn mag, aus welchem Material diese Schichten bestehen, ob aus einem Oxyde oder einer Kaliverbindung desselben. Letzteres möchte jedoch das Wahrscheinlichere seyn, da die Farben, schon bei Eintauchung der Platten in sehr verdünnte Schwefelsäure, fast augenblicklich verschwinden, und andrerseits bei Anwendung von Ammoniakflüssigkeit, statt der Kalilauge, gar nicht zum Vorschein kommen.

Die auf obige Weise gefärbten Wismuthplatten, von denen der Verf. einige vorzeigte, erweisen sich bei Untersuchung im polarisirten Licht mit recht bemerkenswerthen optischen Eigenschaften versehen, deren Studium indeſs einer künftigen Arbeit vorbehalten bleiben mag, da es mit der noch wenig entwickelten Theorie der auf Metallplatten überhaupt erzeugten Interferenzfarben im engsten Zusammenhange steht. Für jetzt erlaubt sich der Verf. nur die Bemerkung, daſs unter den Farben erster Ordnung, die auf Wismuthplatten und, nach dem Nobili'schen oder Böttger'schen Verfahren, auf Platinplatten erzeugt werden können, ganz dasselbe *Braun* auftritt, welches man auch an dem ersten Newton'schen Farbenringe und an dem innersten der bei Krystallplatten im polarisirten Licht erscheinenden Ringe wahrnimmt, ohne daſs es bisjetzt von den Physikern näher in Betracht gezogen wäre.

Digitized by Google

XII. *Das Wheatstone'sche Chronoskop, verbessert vom Uhrmacher Hipp in Reutlingen.*

Das Wheatstone'sche Chronoskop ist ein Instrument zum Messen sehr kleiner Zeittheilchen. [1]) Während auf gewöhnlichen Chronometern höchstens $\frac{1}{4}$ Sekunden abgelesen werden können, so zeigt dagegen dieses Chronoskop $\frac{1}{100}$ Sekunden an. Man versprach sich davon die glänzendsten Resultate, und hoffte, es zur unmittelbaren Messung der Fallzeit eines Körpers und somit zur direkten Nachweisung der Newton'schen Gesetze brauchen zu können. Das Instrument hat die Einrichtung, dafs es still steht, wenn eine mit demselben in Verbindung gebrachte elektrische Kette geschlossen ist. Wird der elektrische Strom unterbrochen, so fängt es an sich zu bewegen und hört augenblicklich wieder auf, sobald die Kette wiederum geschlossen ist. Dieses Oeffnen und Schliefsen der Kette wird durch eine kleine metallene Kugel bewerkstelligt, welche vor ihrem Fall ein Glied der Kette bildet, während ihres Falls den Strom unterbrochen hält und durch ihr Auffallen denselben wiederum schliefst. Es ist somit die Maschine während des Falls des Körpers in Bewegung und zeigt auf einem Zifferblatte an, wie viel $\frac{1}{100}$ Sek. der Körper zu seinem Falle gebraucht hat. — Allein trotz vieler pünktlicher Versuche, welche angestellt wurden, konnten nur widersprechende Resultate erzielt werden, und von einer Nachweisung der Newton-schen Gesetze war keine Rede. Bei genauer Prüfung stellte sich nun der Hauptmangel des Instrumentes heraus. Die Bewegung desselben war nämlich anfangs eine beschleunigte und wurde erst nach Verlauf einer halben Sekunde eine gleichförmige, woraus sich die völlige Unbrauchbarkeit desselben ergab.

Herr Hipp, Uhrmacher und Mechaniker in Reutlingen,

1) Ann. Bd. 65. S. 451.

wuſste auf eine äuſserst sinnreiche Weise diesen Fehler dadurch zu beseitigen, daſs er das Werk schon vor dem Falle des Körpers sich bewegen lieſs, wobei er die Einrichtung traf, daſs die Zeiger sich nur während des Falls drehten, somit ein Zeitabschnitt gleichsam ausgeschieden wurde. Auſser dieser wesentlichen Verbesserung besitzt das Hipp'sche Chronoskop noch den Vorzug, daſs es $\frac{1}{500}$ Sek. angiebt und mit solcher Eleganz und Genauigkeit gearbeitet ist, daſs während des Laufs nicht die mindeste Abweichung von einer gleichförmigen Bewegung zu bemerken ist; was sich leicht an der Höhe des Tons erkennen läſst, den das eigenthümliche Echappement von sich giebt.

Mit diesem verbesserten Chronoskop habe ich Versuche gemacht, welche meine kühnsten Erwartungen von einer solchen Maschine weit übertrafen. — Es wird daher nicht uninteressant seyn, wenn ich hier die Resultate dieser Versuche in der Kürze mittheile. Ich wählte fünf verschiedene Fallhöhen, und stellte mit jeder dieser Höhen 10 Versuche an, welche zu meiner nicht geringen Verwunderung höchstens um $\frac{3}{500}$ bis $\frac{4}{500}$ Sek. differirten. Hieraus ergab sich nun folgende Tabelle:

Fallhöhe in Millimetern	1500	1000	500	100	20
Zeit des Falls in $\frac{1}{500}$ Sek.	278,7	230	160,2	69,7	29,5

aus welcher sich das Newton'sche Gesetz $v : v' = t^2 : t'^2$ unmittelbar ableiten lieſs. Durch Rechnung ergab sich noch, wenn die Fallhöhe in einer Sekunde (nach Pouillet) zu $4904,\overset{mm}{4}$ genommen wurde, folgende Zusammenstellung:

Fallhöhe in Millimetern	4904,4	1500	1000	500	100	20
Fallzeit in $\frac{1}{500}$ Sekunden.	500	276,5	225,7	159,6	71,3	31,9

was in überraschender Uebereinstimmung mit obigen Versuchen steht, und ein eklatanter Beweis für die Trefflichkeit des Instruments ist, auch dem Scharfsinn Hrn. Hipp's alle Ehre macht. Es ist einleuchtend, daſs sich mit diesem

Instrumente ebenfalls höchst interessante Versuche über die Geschwindigkeit der Flinten- und Kanonenkugeln anstellen lassen. — Den Preis des Chronoskop hat Herr Hipp auf 66 Fl. gestellt. Das aus England bezogene kostete 144 Fl.

W. Oelschläger,
Oberreallehrer.

XIII. *Ueber Dolomit; von A. von Morlot.*

(Aus den Berichten über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien. Februar 1848.)

Hr. Elie de Beaumont hat im *Bulletin de la société géologique* von 1837, S. 174 — 177 eine sehr denkwürdige Notiz über die Anwendung der Rechnung auf die Hypothese der Entstehung des Anhydrites, des Gypses und des Dolomites durch Metamorphose veröffentlicht. Was letzteren insbesondere anbelangt, so zeigt er, daſs 1 Kubikmeter Kalkstein, der 2750 Kilogrm. wiegt, dadurch in Dolomit umgewandelt wird, daſs von je zwei Atomen kohlensaurem Kalk, die 1264 wiegen, das eine durch kohlensaure Magnesia ersetzt wird, das neue Product also 1167 wiegen, daher die 2750 Kilogrm. Kalkstein 1264:1167 = 2750:2537 Kilogrm. Dolomit liefern würden, die noch immer im ursprünglichen Kubikmeter vertheilt wären. Da aber das specifische Gewicht des Dolomits 2,878 ist, also 1 Kubikmeter davon 2878 Kilogrm. wiegt, so können die 2537 Kilogrm. nur einen Raum einnehmen von 2878:2537 = 1:0,88175 Kubikmeter, so daſs also ein Schwinden und Zusammenziehen der ursprünglichen Masse von $1 - 0{,}88175 = \frac{12}{100}$ nahebei stattgefunden hätte [1]), ein Resultat, welches im Allgemeinen recht gut mit dem drusigen Zustand so vieler Dolomite

1) Bei Wiederholung der Berechnung aber mit Anwendung der seither corrigirten Atomgewichte bekommt man etwas mehr als 12, nämlich genau 12,1 Proc.

übereinstimmt, und welches es wünschenswerth erscheinen lieſs, durch Versuch das *wirkliche* Verhältniſs zu bestimmen, welches zwischen den hohlen Räumen des Dolomits und der ganzen Gesteinsmasse besteht.

Zu diesem Ende wurde auf folgende Weise verfahren. Ein faustgroſses Stück von grauem Dolomit, mit Sorgfalt am Predil als ungefähr die mittlere Drusigkeit des Gesteins darstellend (die beiläufig viel geringer als die berechnete zu seyn schien) gesammelt, wurde von den hervorstehenden Kanten und Ecken durch den Hammer so viel als möglich befreit und abgerundet. Sein absolutes Gewicht in freier Luft, nachdem es gut abgebürstet und ausgetrochnet war, betrug 245,69 Grm. Nun wurde es mit gelbem, durch die Wärme der Hand erweichten und zu einem dünnen Kuchen ausgedrückten Wachs recht genau umhüllt, um das Eindringen des Wassers in die Poren zu verhindern. Die Gewichtszunahme (in freier Luft) gab das absolute Gewicht des Wachses, dessen specifisches Gewicht durch einen besondern Versuch zu 0,983 ermittelt wurde. Nun wurde das Ganze im Wasser gewogen und der Gewichtsverlust nach Abrechnung des Einflusses des Wachses ergab sich zu 98,07 Grm. Da nun, wie bekannt, der Kubikcentimeter Wasser 1 Grm. wiegt, so waren durch das Gestein 98,07 Kubikcentimenter Wasser verdrängt worden, also war das Gesammtvolum des Gesteines selbst mit allen seinen Drusen und Poren = 98,07 Kubikcentimeter. Nun wiegt aber der Kubikcentimeter von reinem, dichtem Dolomit, wie es Herr Elie de Beaumont annimmt, 2,878 Mal mehr als ein Kubikcentimeter Wasser, also 2,878 Grm., also nehmen 245,69 Grm. Dolomit eigentlich nur einen Raum von $\frac{245,69}{2,878} = 85,368$ Kubikcentimeter ein; aber das faustgroſse Stück Dolomit von 245,69 Grm. Gewicht hat, wie gefunden, ein Volum von 98,07 Kubikcentimeter, also sind $98,07 - 85,368 = 12,70$ Kubikcentimeter oder $\frac{12,70}{98,07} = \frac{12,9}{100}$ hohle Räume darin.

Also hat das untersuchte Gesteinsstück 12,9 Proc. hohle Räume, was mit der theoretischen Berechnung Elie de Beaumont's sehr schön übereinstimmt, besonders wenn man

man bedenkt, daſs eine solche Bestimmung bei einem einzelnen, kleinen Handstück angewendet, von vorne herein kein absolut genaues Resultat, auf welches noch obendrein die gröſsere oder geringere Reinheit des Gesteines Einfluſs haben muſs, versprechen kann.

Es ist daher wünschenswerth diesen Versuch noch oft zu wiederholen, aber nur, indem Gesteine dazu verwendet werden, die zu dem besonderen Zweck an Ort und Stelle aufgesammelt sind und deren genauere chemische Untersuchung dann auch damit zu verbinden ist, um mit voller Einsicht zu Werke zu gehen. Im vorliegenden, vorläufigen Fall wurde nur noch der Nebenversuch gemacht, das spec. Gewicht von gegen 100 etwa 1 Kubikmillimeter groſsen Stückchen des angewendeten faustgroſsen Dolomitstückes zu bestimmen. Obschon sie dem freien Auge durchaus keine Spur von Drusen zeigten und ganz dicht zu seyn schienen, so war ihr specifisches Gewicht doch nur 2,641, was nach obigen Annahmen noch immer auf beiläufig 8 Proc. hohle Räume schlieſsen läſst. Nimmt man sie hingegen als ganz dicht an und legt statt des von Elie de Beaumont angenommenen gewöhnlichen ihr geringeres specifisches Gewicht zum Grunde bei der Berechnung der Drusenräume des Handstückes, so ergeben sich dann für dieses nur 5,1 Proc. Setzt man aber dieselbe Zahl 2,64 in Elie de Beaumont's Rechnung ein, so kommen auch nur 4 Proc. heraus.

Es kann daher einstweilen das erlangte Resultat mit vollem Recht als eine physikalisch-mathematische Bestätigung der Annahme dienen, zu welcher der Geolog, wie es Hr. Elie de Beaumont so richtig bemerkt, durch das Vorkommen dolomitischer Korallen gezwungen wird, daſs nämlich diese Dolomite aus Kalkstein entstanden sind, in welchem von je 2 Atomen kohlensaurem Kalk das eine durch kohlensaure Magnesia, oder genauer genommen, da die Kohlensäure beiden gemeinschaftlich ist, 1 Atom Kalkerde durch 1 Atom Bittererde ersetzt worden ist. Zugleich folgt aber mit derselben strengen Nothwendigkeit, und dieſs ist besonders wichtig, obschon es bisher immer übersehen wurde,

daſs *das ersetzte Atom Kalkerde weggegangen und verschwunden ist.*

Unter welcher Form ist nun die Magnesia hinzugetreten und die Kalkerde weggegangen, was war das vermittelnde Princip dieser Molekularwanderung, welcher Art war die chemische Reaction? — Das ist die groſse Frage, die schon Arduin geahnt, die Leopold von Buch so meisterhaft aufgestellt, die Elie de Beaumont so scharfsinnig behandelt und die Haidinger endlich auf eine eben so einfache als glänzende Weise gelöst hat, nachdem er vor bald einem Vierteljahrhundert einen Wegzeiger auf dem schwierigen Pfade der Entdeckung aufgepflanzt [1]). Denn als er 1827 Kalkspathskalenoeder aus Schemnitz beschrieb, die in drusigen Bitterspath umgeändert waren, verweilte er mit Nachdruck darauf, daſs diese Umwandlung, die Leopold von Buch als Ursache der Entstehung der Dolomite Südtyrols bezeichnete, für den Fall jener Krystalle wenigstens wirklich und unbezweifelt stattgefunden habe. Die wohlbekannte Vergesellschaftung von Dolomit und Gyps im Groſsen und die mineralogische Beobachtung derselben Erscheinung im Kleinen, wie an dem Handstück, wovon die beigedruckte Abbildung eine Darstellung in natürlicher Gröſse giebt, wo die schwarzen Stellen dem Dolomit und die weiſsen Adern dem dazwischen ausgeschiedenen Gyps entspre-

1) Siehe *Transactions of the royal society of Edinburgh March.* 19. 1827, und dann das Memoir: „Ueber Dolomit und seine künstliche Darstellung aus Kalksteiu" in den naturwissenschaftlichen Abhandlungen durch Subscription herausgegeben von W. Haidinger, I. Bd. 1847,

chen — führten später **Haidinger** auf die Vermuthung, daſs die Talkerde als schwefelsaure Magnesia oder Bittersalz, dieses so gemeinen und weit verbreiteten Productes zugeführt worden sey, daſs dieses Bittersalz in der Art auf den durchdrungenen Kalkstein eingewirkt habe, um ihn in Dolomit umzuwandeln, bei gleichzeitiger Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk oder Gyps, und daſs endlich bei gänzlicher Abwesenheit aller Spuren plutonischer Einflüsse in den von ihm beobachteten Fällen der Vermittler jener Molekularbewegungen ganz einfach das Wasser gewesen, in welchem das Bittersalz leicht und der Gyps nur schwerer löslich sey. Also müſste eine Bittersalzlösung den kohlensauren Kalk zu dem Doppelsalz von kohlensaurer Magnesia bei gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Kalk umwandeln. Aber die Chemie giebt das Beispiel von der gerade umgekehrten und entgegengesetzten doppelten Zersetzung, denn eine Gypslösung, lange genug durch pulverisirten Dolomit filtrirt, verwandelt diesen in reinen kohlensauren Kalk bei gleichzeitiger Ausscheidung von Bittersalz. Hier zeigt sich aber die ganze Tiefe des wahren Naturforschergeistes, der selbst aus den scheinbaren Schwierigkeiten neue Hilfsmittel zu schaffen weiſs und den nichts in seinem mächtigen Fortschritt aufzuhalten vermag; **Haidinger** beobachtete das Ausblühen von Bittersalz aus dem Felsen in der Nähe eines Gypsbruches, er studirte mit seiner tiefen, gegenwärtig noch ihm fast allein eigenen mineralogischen Methode die Rauchwacke, erkannte, daſs sie das Product der Umwandlung von Dolomit zu Kalkspath durch eine Gypslösung sey, und erklärte, daſs diese Reaction des Laboratoriums allerdings auch im Groſsen, in der Natur statt finde, aber nur unter ganz eigenthümlichen, wohl zu beherzigenden Umständen. Denn Rauchwacke und die Bil-

pag. 305 u. ff. Hier ist auch schon die Theorie **Haidinger's** näher auseinandergesetzt, es möge aber die Neuheit des Gegenstandes und der Zusammenhang mit der Berechnung **Elie de Beaumont's** ihre nochmalige sehr gedrängte und von einem etwas verschiedenen Gesichtspunkt aus beleuchtete Darstellung rechtfertigen.

dung und Ausblühung von Bittersalz ist vergesellschaftet mit dem Vorkommen des Eisens als Oxydhydrat, welches man nur in den äuſseren Schichten der Erde, wovon es fast alle obenflächlichen, jüngeren Theile gelblich färbt, antrifft, und das man vergebens in der Tiefe, mehr im Erdinnern sucht.

Es ist also klar, daſs diese chemische Reaction, Ursache der *Entdolomitisation*, wenn man sich so ausdrücken darf, nur bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem gewöhnlichen Luftdruck stattfindet — wie im Laboratorium; und wirklich zeigt sich die Rauchwacke immer nur in den äuſseren, zu Tage tretenden Theilen der Gebirgsschichten. — Im Dolomit hingegen findet man das Eisen nicht als Hydrat, sondern als wasserfreies Oxyd oder als Schwefelkies; da letzterer jedoch sich immer und sehr rasch an der Erdoberfläche zu Brauneisenstein umwandelt, so konnten die nun dolomitisirten Gebirgsschichten ihr Eisen bei ihrer ursprünglichen Ablagerung im Wasser auch nur als Oxydhydrat enthalten, und es muſs daher die Dolomitisation unter den ganz besondern Umständen vor sich gegangen seyn, welche für die Reduction und Entwässerung nothwendig sind und die *conditions d'existence* des Schwefelkieses ausmachen. Die ausgedehnten Forschungen des groſsen Mineralogen über die Lagerung und das Vorkommen und Zusammenvorkommen der Mineralspecies zeigten ihm, daſs diese besonderen Umstände in einer erhöhten Temperatur bei zunehmender Erdtiefe und unter entsprechend vergröſsertem Druck bestehen müſsten, und er wurde so auf die Induction geleitet, daſs, obschon in der Kälte und unter dem gewöhnlichen Luftdruck eine Gypslösung den Dolomit zu Kalkstein und Bittersalz umwandle — bei erhöhter Temperatur und unter einem gröſseren Druck die chemische Reaction gerade die umgekehrte wäre, so daſs alsdann das Bittersalz den Kalkspath zu Dolomit und Gyps umwandeln würde.

Was nun den erforderlichen Grad der Temperatur anbelangt, so schätzte sie Haidinger bei so häufiger Abwesenheit aller andern äuſsern Hitzquellen als gerade die der

bekannten Zunahme der Wärme mit der Tiefe — nach dem Gesetz dieser Zunahme und der möglichen Mächtigkeit der überlagernden Schichten, die selbst noch im Meeresgrund liegen mochten — auf höchstens 200°, was einem Druck, durch die Spannkraft des Wasserdampfes hervorgebracht, von 15 Atmosphären entspricht. Es kam also nur mehr darauf an, den Versuch im Laboratorium auszuführen und zu sehen, ob unter den vorausgesetzten Verhältnissen die verlangte Reaction wirklich stattfinden würde. Dies geschah denn auch, und es zeigte sich, daſs ein Gemenge von krystallisirtem Bittersalz und gepulvertem Kalkspath in den Gewichtsverhältnissen von 1 zu 2 Atom, in einer zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen, welche selbst in eine Abänderung des berühmten Flintenlaufs Sir James Hall's gebracht wurde — bei einer Temperatur von 200° und einem Druck von 15 Atmosphären sich so vollständig zu dem Doppelsalze von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia und zu schwefelsaurem Kalk zersetzte, daſs keine Spur von Bittersalz übrig blieb, — und durch diese glänzende Bestätigung seiner tiefen Voraussage hatte Haidinger das letzte Glied der Inductionskette geschlossen, durch welche er die endliche Lösung des groſsen Problems vollbracht hat, das die Wissenschaft dem erhabenen und bewundernswürdigen Geiste Leopold von Buch's verdankt.

Physikalische Preisaufgabe der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.

Es sind die Erscheinungen der geleiteten Wärme auf eine mit der Erfahrung übereinstimmende Weise aus zulässigen Grundsätzen zu erklären.

Von einer genügenden Bearbeitung dieser Aufgabe erwartet die Academie, daſs durch Versuche und Rechnung nachgewiesen werde, auf welchem Hergange die Fortpflanzung der Wärme im Innern der Körper beruht, nach welchen Gesetzen sie vor sich geht, und, sofern diese Gesetze mit der thermischen Vitrationshypothese in Einklang zu brin-

Digitized by Google

gen sind, welchen Sinn die Ausdrücke freie und gebundene Wärme, Wärmecapacität, u. s. w. im Geiste dieser Hypothese haben.

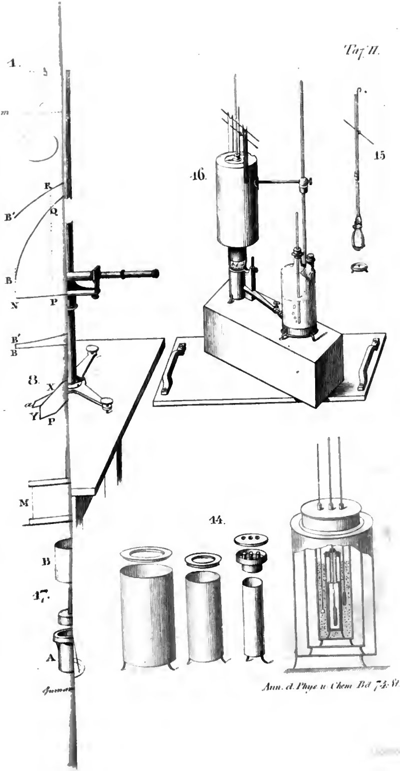
Für die Abhandlung, welche als die genügendste befunden wird, ist der Preis von **Tausend Gulden** Conventions-Münze bestimmt, welche in der feierlichen Sitzung vom 30. Mai 1850 zuerkannt wird. Die um den Preis werbenden Abhandlungen sind spätestens bis Ende December 1849 der Academie zu übergeben. (Aus den Sitzungsberichten d. K. Academie (Wien 1848), Heft I. S. 50.)

Jonas Jacob Berzelius ist nicht mehr! Er starb am 7. August d. J. zu Stockholm, im noch nicht vollendeten 69. Lebensjahre, da er am 29. August 1779, zu Linköping, geboren ward.

Wer hätte sie nicht mit wehmüthigem Gefühl gelesen die Trauerbotschaft, die uns das Ableben des Mannes überbrachte, welcher der Stolz seines Volkes, der unübertroffene Meister seiner Wissenschaft, der väterliche Freund und Lehrer so manches Strebsamen auch in unserem Vaterlande gewesen ist. Ihm hier ein Denkmal setzen zu wollen, wäre eitel und unnöthig: Seine Werke, sie sind allbekannt und werden leben so lange die Menschheit den Sinn für Naturforschung bewahren wird; aber es auszusprechen, daſs auch wir ihm mannigfach verpflichtet waren, daſs die Annalen an ihm eine ihrer ältesten und treuesten Stützen besaſsen, — dieſs Anerkenntniſs können wir nicht umhin auf seinem Grabe aufzupflanzen. Die Stockholmer Academie hat beschlossen, den Platz, den er in ihrer Mitte einnahm, drei Jahre lang unbesetzt zu lassen; wohl ihr, wenn sie nach dieser Frist die Lücke durch einen Mann auszufüllen vermag, der so wahr, so bescheiden und liebenswürdig wie der Verewigte einen gleich hohen Rang wie er in der Wissenschaft erringen wird! P.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Taf. II.



Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 74. St. 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

MAY 12 1939

Digitized by Google